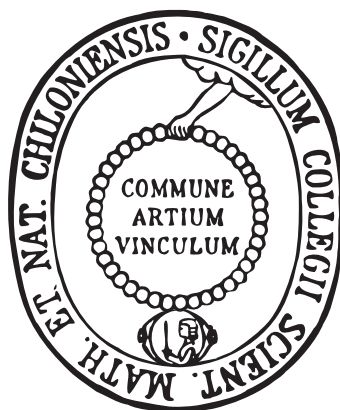


Oberflächen-Phasenübergänge in den Ladungsdichtewelle-Systemen $1T$ -TaSe₂ und $1T$ -TiSe₂



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

CHRISTIAN SOHRT

Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Lutz Kipp
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Michael Bauer
Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2015
Zum Druck genehmigt: 14.12.2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl

Dekan

Abstract

Complex materials with their fascinating ordering phenomena like superconductivity, metal-insulator transitions and spin- or charge-density waves offer enormous potential to expand the scope of operation in modern microelectronics. For example, functionality on the scale of less than ten nanometers in lateral dimension and only some atoms in thickness is on demand by the advancing miniaturization of conduction paths and the size of transistors. The layered structure of quasi-two-dimensional complex materials like the transition-metal dichalcogenides are naturally of special interest for both technological and basic research because of their intrinsic reduced dimensionality.

The surface properties of the materials are of growing interest because of the advancing miniaturization. Consequently the goal of the present work is to investigate the electronic structure of the surfaces of the transition-metal dichalcogenides $1T$ -TaSe₂ and $1T$ -TiSe₂. In particular the modification of the electronic structure by enhanced interactions at the surface is studied. $1T$ -TaSe₂ shows a pronounced metal-to-insulator transition, which may be related to Mott physics and is not observable in bulk sensitive transport measurements. The first part of this work investigates the origin and the spatial extent of this transition.

Time- and angle-resolved extreme ultraviolet photoelectron spectroscopy is used to determine the momentum-dependent electronic structure dynamics in the layered material $1T$ -TaSe₂. Extracted spectroscopic order parameters display a global two-time-scale dynamics indicating a quasi-instantaneous loss of the electronic orders and a subsequent coherent suppression of the lattice distortion on a time scale related to the frequency of the charge-density-wave amplitude mode. The fast reaction of the system reveals electronic interplay as the driving force to this phase transition.

Moreover, the depth dependency of the charge-density wave in $1T$ -TaSe₂ at low temperatures is studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy. The additional charge-density-wave-induced splitting of the Ta-4*f*-core levels, which serves as an excellent order parameter for the strength of the charge-density wave, is investigated. The findings corroborate the idea of a surface confined metal-to-insulator transition triggered by an enhancement of the charge-density wave at the surface.

The second part of the present work focusses on the modification of the electronic structure at the surface of $1T$ -TiSe₂ enforced by electron doping. Angle-resolved photoelectron spectroscopy is used to investigate the influence on the charge-density wave in this material in detail. At high doping levels the charge-density wave vanishes and the complete electronically decoupling of the uppermost layer is observed.

The results of the present study show how the electronic structure of quasi-two-dimensional solid-state materials can be modified by localized surface interactions. The possibility of a direct functionalization of the surface of transition-metal dichalcogenides bears great potential for a possible application in modern microelectronics.

Kurzfassung

Die vielseitigen Eigenschaften von komplexen Materialien mit ihren elektronischen Ordnungsphänomenen, wie zum Beispiel Supraleitung, Metall-Isolator-Übergängen oder Spin- und Ladungsdichtewellen, bieten ein großes Potential zur Erweiterung des Funktionsumfangs in der Mikroelektronik. Die voranschreitende Miniaturisierung der Leiterbahnen und Transistorgrößen erfordert aber eine Funktionalität dieser Eigenschaften bis hin zu wenigen Atomlagen und der Ausdehnung von wenigen Nanometern. Diese Anforderungen zeigen die Vorteile der möglichen Verwendung von quasi-zweidimensionalen komplexen Schichtmaterialien wie den Übergangsmetalldichalkogeniden, da diese intrinsisch eine reduzierte Dimensionalität aufweisen.

Die Eigenschaften der Oberfläche werden aufgrund der weiteren Miniaturisierung wesentlich bedeutender. Daher setzt sich diese Arbeit zum Ziel, die elektronische Struktur der Oberfläche der Übergangsmetalldichalkogenide $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TiSe}_2$ und im Speziellen die Modifikation der elektronischen Struktur durch an Oberflächen verstärkten Wechselwirkungen zu untersuchen. $1T\text{-TaSe}_2$ zeigt einen Metall-Isolator-Übergang der mit Mott-Physik in Verbindung gebracht wird und sich in der Volumenleitfähigkeit nicht nachweisen lässt. Der erste Teil dieser Arbeit untersucht die Ursache und die räumliche Ausdehnung dieses Phasenübergangs.

Zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie wurde genutzt, um die Dynamik der elektronischen Struktur an der Oberfläche von $1T\text{-TaSe}_2$ impuls aufgelöst nach Anregung mit einem Infrarot-Laserpuls zu untersuchen. Es konnten zwei zeitlich getrennte Abläufe beobachtet werden: Zum einen der quasi sofortige Verlust der elektronischen Ordnung im Bereich der Zeitauflösung von $t < 40$ fs und zum anderen die kohärente Unterdrückung der periodischen Gitterverzerrung auf der Zeitskala der Oszillationsfrequenz eines kohärenten Phonons. Die schnellen Reaktionszeiten zeigen, dass tatsächlich elektronische Wechselwirkung die Ursache dieses Metall-Isolator-Übergangs ist.

Des Weiteren wurde die Tiefenabhängigkeit der Ladungsdichtewelle in $1T\text{-TaSe}_2$ bei tiefen Temperaturen anhand der Aufspaltung der Ta-4f-Rumpfniveaus von $1T\text{-TaSe}_2$ studiert. Die Analyse zeigt eine Vergrößerung der Aufspaltung von 40 meV an der Oberfläche und damit eine Stärkung der Ladungsdichtewelle. Die Größe der Aufspaltung korreliert mit der des thermischen Metall-Isolator-Übergangs, welcher folglich lediglich an der Oberfläche des Materials auftritt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der gezielte Einfluss von Elektronendotierung auf die elektronische Bandstruktur an der Oberfläche des Ladungsdichtewelle-Materials $1T\text{-TiSe}_2$ mit winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie analysiert. Im Detail wird der Einfluss der zusätzlichen Ladungsträger auf die Ladungsdichtewelle untersucht. Bei hohen Elektronendotierung konnte eine vollständige energetische Entkopplung der obersten Einheitszelle nachgewiesen werden.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, wie die elektronische Struktur von quasi-zweidimensionalen Festkörpern durch das Auftreten von Oberflächen-begrenzten Wechselwirkungseffekten modifiziert werden kann. Die Möglichkeit zur gezielten Funktionalisierung von Oberflächen komplexer Materialien könnte ein großes Potential für deren Anwendung in der modernen Mikroelektronik bieten.

Publikationen

Diese Dissertation basiert auf folgenden Publikationen, die in Fachzeitschriften erschienen sind, beziehungsweise zur Veröffentlichung vorgesehen sind:

- [I] C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer und K. Rossnagel. „How fast can a Peierls-Mott insulator be melted?“ *Faraday Discussions* **171**, 243 - 257 (2014), doi: 10.1039/c4fd00042k
- [II] C. Sohrt, E. Kröger, K. Hanff, L. Oloff, A. Quer, L. Kipp und K. Rossnagel. „Surface Mott transition in the charge-density-wave material 1T-TaSe₂ investigated by HAXPES“. *In Vorbereitung* (2015).
- [III] C. Sohrt, M. Kalläne, K. Hanff, L. Kipp und K. Rossnagel. „Electronic decoupling of the uppermost layer of 1T-TiSe₂ driven by *in-situ* potassium adsorption“ *In Vorbereitung* (2015).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an weiteren Publikationen mitgewirkt, die jedoch nicht als Grundlage dieser Dissertation dienen. Sie sind in folgender Liste aufgeführt:

- [i] S. Hellmann, M. Beye, C. Sohrt, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Kalläne, M. Marczyński-Bühlow, M. Bauer, A. Föhlisch, L. Kipp, W. Wurth und K. Rossnagel, „Ultrafast Melting of a Charge-Density Wave in the Mott insulator 1T-TaS₂“, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 187401 (2010).
- [ii] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L. Miaja Avila, M. Kalläne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer, „Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta“, *Nature* **471**, 490 (2011).
- [iii] S. Hellmann, T. Rohwer, M. Kalläne, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer und K. Rossnagel, „Time-domain classification of charge-density-wave insulators“, *Nat. Commun.* **3**, 1069 (2012).
- [iv] S. Hellmann, C. Sohrt, M. Beye, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, M. Marczyński-Bühlow, M. Kalläne, H. Redlin, F. Hennies, M. Bauer, A. Föhlisch, L. Kipp W. Wurth und K. Rossnagel, „Time-resolved X-ray photoelectron spectroscopy at FLASH“, *New J. Phys.* **14**, 013062 (2012).
- [v] D. Rahn, S. Hellmann, M. Kalläne, C. Sohrt, T. K. Kim, L. Kipp, und K. Rossnagel, „Gaps and kinks in the electronic structure of the superconductor 2H-NbSe₂ from angle-resolved photoemission at 1 K“, *Phys. Rev. B* **85**, 224532 (2012).
- [vi] G. Rohde, T. Rohwer, C. Sohrt, A. Stange, S. Hellmann, L. Yang, K. Hanff, A. Carr, M. M. Murnane, H. Kapteyn, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer, „Tracking the relaxation pathway of photo-excited electrons in 1T-TiSe₂“, *Eur. Phys. J. Special Topics* **222**, 997 (2013).
- [vii] L. X. Yang, G. Rohde, T. Rohwer, A. Stange, K. Hanff, C. Sohrt, L. Rettig, R. Cortes, F. Chen, D. L. Feng, T. Wolf, B. Kamble, I. Eremin, T. Popmintchev, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, J. Fink, M. Bauer, U. Bovensiepen, und K. Rossnagel, „Ultrafast Modulation of the Chemical Potential in BaFe₂As₂ by Coherent Phonons“, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 207001 (2014).
- [viii] G. Rohde, T. Rohwer, A. Stange, C. Sohrt, K. Hanff, L. X. Yang, L. Kipp, K. Rossnagel, und M. Bauer, „Does the excitation wavelength affect the ultrafast quenching dynamics of the charge-density wave in 1T-TiSe₂?“, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **195**, 244 - 248 (2014).
- [ix] A. Stange, C. Sohrt, L. X. Yang, G. Rohde, K. Janßen, P. Hein, L. Oloff, K. Hanff, K. Rossnagel und M. Bauer, „Hot Electron Cooling in Graphite: Supercollision versus Hot Phonon Decay“, *akzeptiert bei Phys. Rev. B* (2015).

Nicht referierte Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an Großforschungseinrichtungen durchgeführt und im Anschluss Beiträge zu den öffentlich zugänglichen Jahresberichten dieser Einrichtungen verfasst. Darüber hinaus finden sich in der folgenden Liste Publikationen, die aus Konferenzbeiträgen entstanden sind.

- [i] S. Hellmann, M. Beye, C. Sohrt, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Källäne, M. Marczyński-Bühlow, F. Hennies, M. Bauer, A. Föhlisch, L. Kipp, W. Wurth und K. Rossnagel, „Shooting an ultrafast electronic movie“ *HASYLAB Photon Science Science Highlight* (2010).
- [ii] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, M. Källäne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer, „CDW-superlattice suppression probed in time-resolved XUV-photoemission at the border of the Brillouin zone“, *Ultrafast Phenomena XVII*, Oxford University Press, Inc. (2011).
- [iii] S. Hellmann, C. Sohrt, L. Kipp und K. Rossnagel, „Angle-resolved photoelectron spectroscopy of copper doped 1T-TiSe₂“ *BESSY II Annual Report* (2011).
- [iv] C. Sohrt, K. Hanff, L. Kipp und K. Rossnagel, „Potassium-adsorption-induced surface superconductivity in TiSe₂“ *BESSY II Annual Report* (2012).
- [v] C. Sohrt, K. Hanff, L. Kipp und K. Rossnagel, „Local superconductivity and suppression of an excitonic insulator“ *ELETTRA Experimental Report* (2012).
- [vi] A. Stange, C. Sohrt, T. Rohwer, S. Hellmann, G. Rohde, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer, „A direct view onto the carrier dynamics in graphite at the H point“, *EPJ Web of Conferences* **41**, 04022 (2013).
- [vii] C. Sohrt, K. Hanff, L. Kipp und K. Rossnagel, „Potassium-adsorption-induced surface superconductivity in TiSe₂“ *BESSY II Annual Report* (2013).

Präsentationen

Eingeladene Vorträge

- [i] C. Sohrt, „Photoelectron spectroscopy at ultrafast light sources“, *New Trends and Faces in Ultrafast Structural Dynamics, International PhD and PostDoc Symposium*, Stellenbosch, Süd-Afrika (2013).
- [ii] C. Sohrt, „Photo-induced insulator-to-metal transitions in charge-density-wave compounds“, *New Trends and Faces in Ultrafast Structural Dynamics, International PhD and PostDoc Symposium*, Stellenbosch, Süd-Afrika (2013).

Vorträge

- [i] C. Sohrt, „Time-resolved solid-state photoemission at FLASH (II)“, *FLASH Workshop*, DESY, Hamburg (2011).
- [ii] C. Sohrt, S. Hellmann, M. Beye, T. Rohwer, M. Marcynski-Bühlow, M. Kalläne, F. Sorgenfrei, M. Bauer, A. Föhlisch, W. Wurth, L. Kipp und K. Rossnagel, „How to do time-resolved photoelectron spectroscopy at a free-electron laser“ *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Dresden (2011).
- [iii] C. Sohrt, A. Stange, L. Kipp, M. Bauer und K. Rossnagel, „How fast can a Peierls-Mott insulator be melted?“ *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Dresden (2014).

Posterpräsentationen

- [i] C. Sohrt, S. Hellmann, M. Beye, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Kalläne, M. Marczyński-Bühlow, M. Bauer, A. Föhlisch, L. Kipp, W. Wurth, und K. Rossnagel, „Ultrafast melting of a charge-density wave studied with time-resolved photoelectron spectroscopy at FLASH“ *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Regensburg (2010).
- [ii] C. Sohrt, S. Hellmann, M. Bauer, W. Wurth, L. Kipp und K. Rossnagel, „Time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy at FLASH“, *Ultrafast Surface Dynamics 7*, Brijuni Island, Fazana, Kroatien (2010).
- [iii] C. Sohrt, S. Hellmann, M. Beye, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, M. Bauer, A. Föhlisch, W. Wurth, L. Kipp und K. Rossnagel, „Ultrafast melting of a charge-ordered state in 1T-TaSe₂ investigated with photoelectron spectroscopy at FLASH“, *Elementary Processes in Solids and at Interfaces*, Kloster Banz, Bad Staffelstein (2011).
- [iv] C. Sohrt, K. Hanff, S. Hellmann, M. Bauer, W. Wurth, L. Kipp und K. Rossnagel, „Time- and angle-resolved photoemission at a free-electron laser with an angle-resolving ToF spectrometer“ *XI School on Synchrotron Radiation: Fundamentals, Methods, Applications*, Duino Castle, Trieste, Italien (2011).
- [v] C. Sohrt, S. Hellmann, M. Bauer, W. Wurth, L. Kipp und K. Rossnagel, „Time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy at FLASH“, *HASYLAB Users Meeting*, DESY, Hamburg (2011).
- [vi] C. Sohrt, M. Bauer, W. Wurth, L. Kipp und K. Rossnagel, „Towards time- and angle-resolved photoemission at a free-electron laser with an angle-resolving ToF spectrometer“, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Berlin (2012).

Abkürzungen

ARPES	<i>Angle-resolved photoelectron spectroscopy</i> : winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
ASPHERE	<i>Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution</i> : winkelauflösendes Spektrometer für Photoelektronen mit hoher Energieauflösung
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
CDW	<i>Charge-density wave</i> : Ladungsdichtewelle
DFT	<i>Density-functional theory</i> : Dichtefunktionaltheorie
DLD	<i>Delay-line detector</i> : Laufzeitdetektor
EDC	<i>Energy distribution curve</i> : Energieverteilungskurve
EZ	Einheitszelle
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> : volle Halbwertsbreite
HAXPES	<i>Hard X-ray-photoelectron spectroscopy</i> : Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung
HHG	<i>High-harmonic Generation</i> : Hohe-Harmonische-Erzeugung
IMFP	<i>Inelastic mean free path</i> : inelastische mittlere freie Weglänge
JDOS	<i>Joint density of states</i> : kombinierte Zustandsdichte
LEED	<i>Low-energy electron diffraction</i> : Beugung niederenergetischer Elektronen
LHB	<i>Lower Hubbard band</i> : unteres Hubbard-Band
MIT	<i>Metal-insulator transition</i> : Metall-Isolator-Übergang
MCP	<i>Multi-channel plate</i> : Vielkanalplatte
MDC	<i>Momentum distribution curve</i> : Impulsverteilungskurve
NIR	<i>Near infrared</i> : kurzwelliges Infrarot
PES	<i>Photoelectron spectroscopy</i> : Photoelektronenspektroskopie
PLD	<i>Periodic lattice distortion</i> : periodische Gitterverzerrung
SC	<i>Superconductivity</i> : Supraleitung
TEL	<i>Total energy-loss function</i> : Funktion des totalen Energieverlustes
TMDC	<i>Transition-metal dichalcogenide</i> : Übergangsmetalldichalkogenid
trARPES	<i>Time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy</i> zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
trPES	<i>Time-resolved photoelectron spectroscopy</i> : zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
UHB	<i>Upper Hubbard band</i> : oberes Hubbard-Band
UHV	<i>Ultrahigh vacuum</i> : Ultrahochvakuum
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> : ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
XPS	<i>X-ray-photoelectron spectroscopy</i> : Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XUV	<i>Extreme ultraviolet</i> : kurzwelliges Ultraviolett

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	7
Präsentationen	11
Abkürzungen	13
1 Komplexe Materialien: Hoffnungsträger der Mikroelektronik?	17
2 Die Übergangsmetalldichalkogenide 1T-TaSe₂ und 1T-TiSe₂	21
2.1 Die Materialklasse der Übergangsmetalldichalkogenide	22
2.2 Metall-Isolator-Übergänge	25
2.3 Der mögliche Peierls-Mott-Isolator 1T-TaSe ₂	30
2.4 Der mögliche exzitonische Isolator 1T-TiSe ₂	35
3 Methoden und Techniken	41
3.1 Photoelektronenspektroskopie	41
3.2 Linienformanalyse in der Rumpfniveauspektroskopie	48
3.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	49
3.4 Experimentelle Aspekte	53
4 Zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an 1T-TaSe₂	63
How fast can a Peierls-Mott insulator be melted?	71
5 Tiefenabhängige Photoelektronenspektroskopie an 1T-TaSe₂	87
5.1 Beschreibung der Synchrotron-Experimentierstationen	88
5.2 Tiefenabhängige Analyse der Ta-4f-Spektrallinien	89
5.3 Modellierung der Ladungsdichtewelle in 1T-TaSe ₂	102
6 Adsorption von Kalium auf 1T-TiSe₂	105
6.1 <i>In-situ</i> - und <i>ex-situ</i> -Präparation von K:1T-TiSe ₂	106
6.2 <i>In-situ</i> -Kalium-Adsorption auf 1T-TiSe ₂ im Vergleich mit Cu _x TiSe ₂	107
6.3 Analyse der Bandstrukturenormierung in K:1T-TiSe ₂ und Cu _x TiSe ₂	114
7 Zusammenfassung und Ausblick	123
A Aufbau und Inbetriebnahme des Flugzeitspektrometers ArToF 10K	127
Literaturverzeichnis	137
Danksagung	155

1 Komplexe Materialien: Hoffnungsträger der Mikroelektronik?

„Die Anzahl der Transistoren in einem integrierten Schaltkreis verdoppelt sich alle 18 Monate.“

Diese Gesetzmäßigkeit wurde von Gordon Moore im Jahr 1965 kurz nach der Erfindung des integrierten Schaltkreises formuliert [1]. Bis heute hat sich dieser Zusammenhang bewahrt. So beherbergen aktuelle Computerchips über eine Milliarde Transistoren auf einer Fläche von weniger als 1 cm^2 [2]. Maßgeblich für diese Entwicklung sind innovative Verfahren der Lithografie, welche die Fertigung von integrierten Schaltungen mit immer feineren Strukturen ermöglichen. Aktuelle Computerchips basieren auf Lithografieverfahren, welche eine Miniaturisierung bis hin zu 22 nm ermöglichen [2].

Unter Anbetracht der Ausdehnung der Verarmungszone von etwa 130 nm eines klassischen p-n-Übergangs zwischen zwei Halbleitern wird ersichtlich, dass die Fertigung längst in Bereiche vorgedrungen ist, die an die Grenzen der Halbleiterphysik stoßen [3]. Die Gitterkonstante von Silizium zum Beispiel beträgt 5.4 \AA und somit wird deutlich, dass Transistoren heutzutage nur noch aus wenigen Atomen bestehen [4]. So können bereits einige zusätzliche Atome die Eigenschaften dieser Transistoren stark beeinflussen. Eine große Herausforderung besteht in den geringen Ladungsträgerdichten von Halbleitern und auch dotierten Halbleitern. Diese liegen in der Größenordnung von $n_e \approx 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$, beziehungsweise $n_e \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [3]. Ladungsfluktuationen führen bei diesen geringen Dichten zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers, der nur aus wenigen Atomen besteht. Diese physikalische Grenze ließe sich weiter verschieben, wenn Materialien eingesetzt werden könnten, die Ladungsträgerkonzentrationen von Metallen ($n_e \approx 1 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) aufweisen würden und gleichzeitig in der Lage sind, die Eigenschaften von integrierten Schaltungen abzubilden [3].

Im Fokus der Forschung stehen hierfür unter anderem komplexe Materialien, welche eine metallische Ladungsträgerkonzentration und gleichzeitig verschiedene Ordnungsphänomene aufweisen. Beispiele sind Spin- oder Ladungsdichtewellen, die die ohmschen Eigenschaften des Kristalls maßgeblich beeinflussen. Bei der Ausbildung einer solchen Phase treten nicht selten Metall-Isolator-Übergänge auf, bei denen die Leitfähigkeit eines Materials um mehrere Größenordnungen beeinflusst wird.

In der Materialklasse der Übergangsmetalldichalkogenide finden sich viele komplexe Materialien wie zum Beispiel $1T\text{-TaSe}_2$ oder $1T\text{-TaS}_2$. Die Metall-Isolator-Übergänge in diesen Materialien werden zum Beispiel durch die Temperatur oder aber auch durch hydrostatischen Druck getrieben. Der schichtartige Aufbau der Kristalle dieser Materialklasse lässt darüber hinaus über die Adsorption von Fremdatomen oder das Einbringen von Fremdatomen (Interkalation) und damit einhergehend die Dotierung von Ladungsträgern, die gezielte Beeinflussung einer Materialsschicht, zu. Diese Dotierung vermag wiederum die Ausbildung von Ordnungsphänomenen zu unterstützen oder zu unterdrücken. So

konnte zum Beispiel im Falle von $1T\text{-TiSe}_2$ durch die Interkalation von Kupferatomen eine supraleitende Phase hervorgerufen werden [5].

Gerade weil in der Miniaturisierung von integrierten Schaltungen die Eigenschaften der Festkörperoberfläche zunehmend wichtiger werden, beschäftigen sich aktuelle Fragestellungen vermehrt mit der Miniaturisierung dieser schichtartigen Strukturen bis hin zur Untersuchung von Monolagen-Systemen. Dabei stehen der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und die Wechselwirkungen bei dem Übergang zur Monolage im Zentrum des Interesses [6–9]. Ein visionäres Ergebnis dieses Forschungsfeldes wäre ein elektronisches Bauteil, welches einen steuerbaren Metall-Isolator-Übergang auf den Dimensionen eines Monolagen-Festkörpers realisiert. Bereits heute sind erste Implementierungen von Übergangsmetallchalkogeniden in der Halbleiterindustrie von Nutzen [10, 11].

Zur Erforschung von Wechselwirkungseffekten und damit verbundenen Oberflächen-Phasenübergängen, welche beim Übergang zum Monolagensystem erhalten bleiben könnten, sind zwei Materialien von besonderen Interesse. Zum einen das Ladungsdichtewelle-System $1T\text{-TaSe}_2$, in dem kürzlich ein Metall-Isolator-Übergang entdeckt wurde, der auf die oberste Schicht dieses Systems begrenzt zu sein scheint. Das System wird sowohl mit starker Elektron-Phonon- als auch mit starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Verbindung gebracht. Und zum anderen $1T\text{-TiSe}_2$, welches ebenfalls eine Ladungsdichtewelle zeigt, deren Ursache in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Es ist bisher ungeklärt, ob Elektron-Phonon- oder Elektron-Loch-Wechselwirkung die Grundlage dieses Ordnungsphänomens darstellen. Hier stellt sich die Frage, inwieweit das Einbringen zusätzlicher Ladungsträger die Coulombabschirmung in einem solchen System verändert und insbesondere, welche Unterschiede auftreten, wenn diese Dotierung durch Adsorption auf die Oberfläche begrenzt wird.

Ein Metall-Isolator-Übergang, ebenso wie die Dotierung mit zusätzlichen Ladungsträgern, beeinflussen die elektronische Zustandsdichte des Festkörpers nachhaltig. Ein Übergang von metallischer Leitfähigkeit hin zu stärker isolierendem Verhalten geht meist mit der Öffnung einer Energielücke am Fermi-niveau einher, gleichfalls wie die Dotierung mit zusätzlichen Ladungsträgern, die die Besetzung der Zustände nahe des Fermi-niveaus verändern. Zu deren Untersuchung ist die Methode der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie die erste Wahl. Mit ihr lässt sich die elektronische Bandstruktur eines Festkörpers impuls- und energieaufgelöst abbilden.

Vor diesem Kontext ist das Ziel dieser Arbeit, durch die Anwendung moderner Analysemethoden wie der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung der Nicht-Gleichgewichtsdynamik eines Materials oder auch der Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung zur Abbildung eines Tiefenprofils der elektronischen Struktur, die Eigenschaften eines oberflächenbegrenzten Metall-Isolator-Übergangs des Materials $1T\text{-TaSe}_2$ und mittels *in-situ*-Dotierung durch Adsorption von Alkalimetallen die Änderungen in der elektronischen Struktur und die damit einhergehende elektronische Entkopplung der Oberfläche von $1T\text{-TiSe}_2$ zu untersuchen.

Diese Arbeit ist daher wie folgt gegliedert: Im Anschluss an diese Einführung werden in Kapitel 2 die Materialien $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TiSe}_2$, auf denen die Erkenntnisse dieser Arbeit beruhen, vorgestellt. Sie gehören zur Materialklasse der Übergangsmetallchalkogenide und zeigen verschiedene, für integrierte Schaltungen interessante Wechselwirkungseffekte und darauf basierende Metall-Isolator-Übergänge.

Kapitel 3 widmet sich den Methoden und Techniken, mit denen die dieser Arbeit

zugrundeliegenden Daten gewonnen wurden. Das Kapitel umfasst eine grundlegende Betrachtung der Photoelektronenspektroskopie sowie eine Einführung in die Linienformanalyse in der Rumpfniveauspektroskopie. Die Technik der Photoelektronenspektroskopie ermöglicht es gezielt, die Elektronen der oberen Atomlagen eines Materials zu analysieren. Es ist das Mittel der Wahl, um Elektronen-Wechselwirkungseffekte und damit verbundene Oberflächen-Phasenübergänge zu untersuchen. Es werden darüber hinaus die Anforderungen der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie erläutert, welche gezielt eingesetzt werden kann, um die verschiedenen Wechselwirkungseffekte in der Zeitdomäne zu charakterisieren und aus der Nicht-Gleichgewichtsdynamik eines Materials zu lernen. Mit einem technischen Überblick über moderne Elektronenanalysatoren sowie die Erzeugung von Synchrotronstrahlung und der Einführung in die Hohe-Harmonische-Erzeugung schließt das Kapitel. Letztere wird zur Erzeugung von ultrakurzen Photonenpulsen für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.

Nach diesen einführenden Kapiteln beginnt mit Kapitel 4 die Präsentation der Ergebnisse dieser Arbeit. Hier werden die Daten zur zeit- und winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an $1T\text{-TaSe}_2$ vorgestellt und die Schlussfolgerungen über die mögliche Peierls-Mott-Phase abgeleitet. Es zeigt sich eine Hierarchie der beteiligten Wechselwirkungseffekte: Die periodische Gitterverzerrung, die durch die Peierls-Phase hervorgerufen wird, schafft die Voraussetzung für den eintretenden Oberflächen-Phasenübergang, welcher mit Mott-Physik begründet wird. Am Ende des Kapitels ist die auf diesen Daten basierende Veröffentlichung [I] abgedruckt.

Das darauf folgende Kapitel 5 widmet sich der räumlichen Ausdehnung jener Mott-Phase mittels der Untersuchung durch tiefenauflösende Photoelektronenspektroskopie an $1T\text{-TaSe}_2$. Unter dem Einsatz einer großen Bandbreite an Photonenenergien wird hier im Tiefenprofil die Amplitude der Ladungsdichtewelle untersucht. Es wird nachgewiesen, dass jene Amplitude in der obersten Kristallschicht größer ausfällt und darüber hinaus der Kristall an der Oberfläche im Gegensatz zum Volumen isolierendes Verhalten zeigt, die Mott-Phase also lediglich räumlich begrenzt auftritt. Das Kapitel wird am Schluss durch ein Modell zur Erklärung der räumlichen Verteilung der Ladungsdichtewelle abgerundet.

Kapitel 6 gibt Einblick in die komplexen Veränderungen in der elektronischen Struktur, die durch die Dotierung mit Fremdatomen hervorgerufen werden können. Im konkreten Fall wird mittels *in-situ* Kalium-Adsorption auf $1T\text{-TiSe}_2$ der Einfluss steigender Elektrodendotierung an der Oberfläche des Kristalls untersucht. Im Fokus der Betrachtung stehen sowohl die Auswirkungen auf den Ladungsdichtewelle-Zustand von $1T\text{-TiSe}_2$ sowie die auftretende elektronische Entkopplung der obersten Kristallschicht vom Volumen. Die gewonnenen Daten werden mit den Eigenschaften von volumendotiertem Cu_xTiSe_2 verglichen. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse und einem Ausblick in Kapitel 7 ab.

In dieser Arbeit wird untersucht, wie sich die Eigenschaften der Oberfläche selbst einer schichtartig aufgebauten Kristallstruktur wie im Falle der Übergangsmetalldichalkogenide, von den Eigenschaften des Volumens auf einer Skala von wenigen Ångström unterscheiden kann und wie sich darüber hinaus die Eigenschaften dieser Oberfläche durch äußere Parameter gezielt beeinflussen lassen. Die Begrenzung des Einflusses auf einzelne Schichten dieser Materialien bieten eine intrinsische Miniaturisierung. Gepaart mit deren komplexen Eigenschaften haben sie damit das Potential auf eine breite Anwendung in der Mikroelektronik.

2 Die Übergangsmetall-dichalkogenide $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TiSe}_2$

Das grundlegende Verständnis des Aufbaus von Festkörpern und deren ohmschen Eigenschaften führte Mitte des 20. Jahrhunderts zu einer rasanten Entwicklung der Elektronik und im Besonderen der Halbleiterelektronik. Die voranschreitende Miniaturisierung und Komplexität elektronischer Schaltungen ist mittlerweile Anlass, dass Festkörper mit komplexeren Eigenschaften in den Fokus der Forschung gerückt sind. Materialien mit supraleitenden Eigenschaften oder auch solche, welche Metall-Isolator-Übergänge (MIT¹) zeigen, sind ein Hoffnungsträger der modernen Mikroelektronik. Das Verständnis der Kooperation und Konkurrenz solcher komplexen Wechselwirkungseffekte steht dabei im Zentrum der aktuellen Grundlagenforschung. Im Speziellen werden in dieser Arbeit Systeme mit verschiedenen Phänomenen der Ladungsordnung und der Einfluss von Dotierung durch Elektronen auf ebensolche Ordnungsphänomene untersucht. Dabei liegt ein besonderer Schwerpunkt auf der Analyse von Phasenübergängen die lediglich auf die Oberfläche des Materials begrenzt auftreten und somit das Potential für den Einsatz in der Halbleiterelektronik bieten.

Eine Materialklasse, die eine Vielzahl starker Wechselwirkungseffekte zwischen Elektronen untereinander oder auch zwischen Elektronen und Phononen zeigt, sind die Übergangsmetall-dichalkogenide (TMDC²). Diese Materialien zeichnen sich durch eine Quasi-Zweidimensionalität in ihrer geometrischen und elektronischen Struktur aus. Viele Vertreter dieser Klasse zeigen MIT, Ladungsordnungsphänomene oder sogar Supraleitung (SC³). Die Phasendiagramme dieser Festkörper sind äußerst komplex, gerade wenn neben der Temperatur auch Parameter wie Druck oder die Dotierung mit Elektronen in Betracht gezogen werden. Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden an den Materialien $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TiSe}_2$ durchgeführt, welche in diesem Kapitel eingeführt werden.

Das Kapitel gibt zunächst einen allgemeinen Überblick über die Materialklasse der TMDC bevor eine kurze Einführung in die Grundlagen des Mott-Isolators, des exzitonschen Isolators und der Peierls-Instabilität (Kapitel 2.2) erfolgt, welche allesamt basierend auf verschiedenen Wechselwirkungen MIT in Festkörpern beschreiben. Diese Effekte führen oft kombiniert mit einer periodischen Gitterverzerrung (PLD⁴) zur Ausbildung einer Ladungsordnung in Form einer Ladungsdichtewelle (CDW⁵). Nach diesen einführenden Abschnitten werden dann die beiden Materialien $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TiSe}_2$ im Detail vorgestellt. Dabei werden sowohl der aktuelle Stand der Forschung an diesen Materialien als auch Charakterisierungsdaten der eigens gezüchteten Kristalle vorgestellt.

¹*Metal-insulator transition*: Metall-Isolator-Übergang

²*Transition-metal dichalcogenide*: Übergangsmetall-dichalkogenid

³*Superconductivity*: Supraleitung

⁴*Periodic lattice distortion*: periodische Gitterverzerrung

⁵*Charge-density wave*: Ladungsdichtewelle

2.1 Die Materialklasse der Übergangsmetalldichalkogenide

Die Materialklasse der TMDC setzt sich chemisch nach der Formel TX_2 zusammen, wobei T ein Übergangsmetallatom bezeichnet und X ein Chalkogenatom. Dabei kommen die Übergangsmetalle der 4. Nebengruppe (Titangruppe), der 5. Nebengruppe (Vanadiumgruppe) und der 6. Nebengruppe (Chromgruppe) des Periodensystems in Frage. Die Chalkogene umfassen die chemischen Elemente Schwefel (S), Selen (Se) und Tellur (Te). Alle TMDC kristallisieren in einer hexagonalen Struktur, wobei jeweils zwei Lagen aus Chalkogenatome eine Lage aus Übergangsmetallatome einschließen. Diese Dreierlagen weisen in sich gemischt ionische oder kovalente Bindungen auf, sind untereinander aber lediglich über Van-der-Waals-artige Kräfte aneinander gebunden. Die hierdurch entstehende Van-der-Waals-Lücke führt zu einer Quasi-Zweidimensionalität sowohl in der geometrischen als auch zu Teilen in der elektronischen Struktur dieser Materialien (siehe Abbildung 2.1 (a)) [12–14].

Ihrer zweidimensionalen Struktur in Kombination mit einer Vielzahl von unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften verdankt diese Materialklasse die hohe Aufmerksamkeit der Forschung, die ihr seit Jahren zukommt [15–18]. Viele dieser Materialkombinationen zeigen trotz ihrer einfachen geometrischen Struktur eine Vielzahl an Phasenübergängen und ausgeprägte Wechselwirkungseffekte zwischen Elektronen untereinander und zwischen Elektronen und Phononen [5, 19, 20]. Darüber hinaus sind diese Kristalle aufgrund ihrer Struktur im Experiment einfach zu präparieren. Die schwachen Van-der-Waals-artige Kräfte erlauben es, den Kristall entlang der Van-der-Waals-Lücke zu spalten und somit chemisch gesättigte und auf atomarer Ebene glatte Oberflächen zu erzeugen. Das Spalten wird im Experiment oft durch einfaches Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens oder durch Abschlagen eines zuvor aufgeklebten Stempels erreicht.

Die Kristalle lassen sich nach dem Gasphasentransportverfahren in einem speziellen Ofen züchten [21]. Hierbei werden die Ausgangsmaterialien in einem stöchiometrischen Verhältnis in einer evakuierten Quarzglasampulle unter Zugabe von einem Transportstoff wie Jod oder Chlor erhitzt. Die Temperatur wird dabei so gewählt, dass der Transportstoff in die Gasphase übergeht, die Nährmaterialien allerdings lediglich sublimieren. Durch einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle kommt es zum Transport des Ausgangsmaterials vom heißeren zum kälteren Ende und schließlich zur Kondensation und Kristallisation. Durch Wahl von Temperatur und Temperaturgradient lassen sich die Wachstumsbedingungen stark beeinflussen. Typische Zuchtparameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. So lässt sich zum Beispiel vorgeben, ob die gezüchteten Kristalle trigonal prismatisch oder oktaedrisch aufgebaut sein sollen. Bei erster Konfiguration wird vom 1T-Typus gesprochen, bei letzterem vom 2H-Typus [12]. Die Zahl gibt dabei an, über welche Anzahl von Dreierlagen sich die Einheitszelle erstreckt. In Abbildung 2.1 (b) ist beispielhaft die Einheitszelle des 1T-Typus mit den typischen Bezeichnungen der Gitterkonstanten a und c dargestellt. Der 2H-Typus wird zusätzlich in zwei Polytypen ($2H_a$, $2H_b$) unterschieden je nachdem, ob ein Versatz zwischen den Dreierlagen-Lagen existiert. Darüber hinaus sind größere Einheitszellen, wie $3R$, $4H_a$, $4H_b$ und $4H_c$, möglich [12].

Einer hexagonalen Wigner-Seitz-Zelle des Ortsraums ist immer eine ebenfalls hexagonale Brillouinzone im reziproken Raum zugeordnet [22]. In Abbildung 2.1 (c) sind die charakteristischen Hochsymmetriepunkte dieser Einheitszelle markiert. Aufgrund der ausgeprägten Zweidimensionalität der TMDC wird oft nicht zwischen der ΓMK -

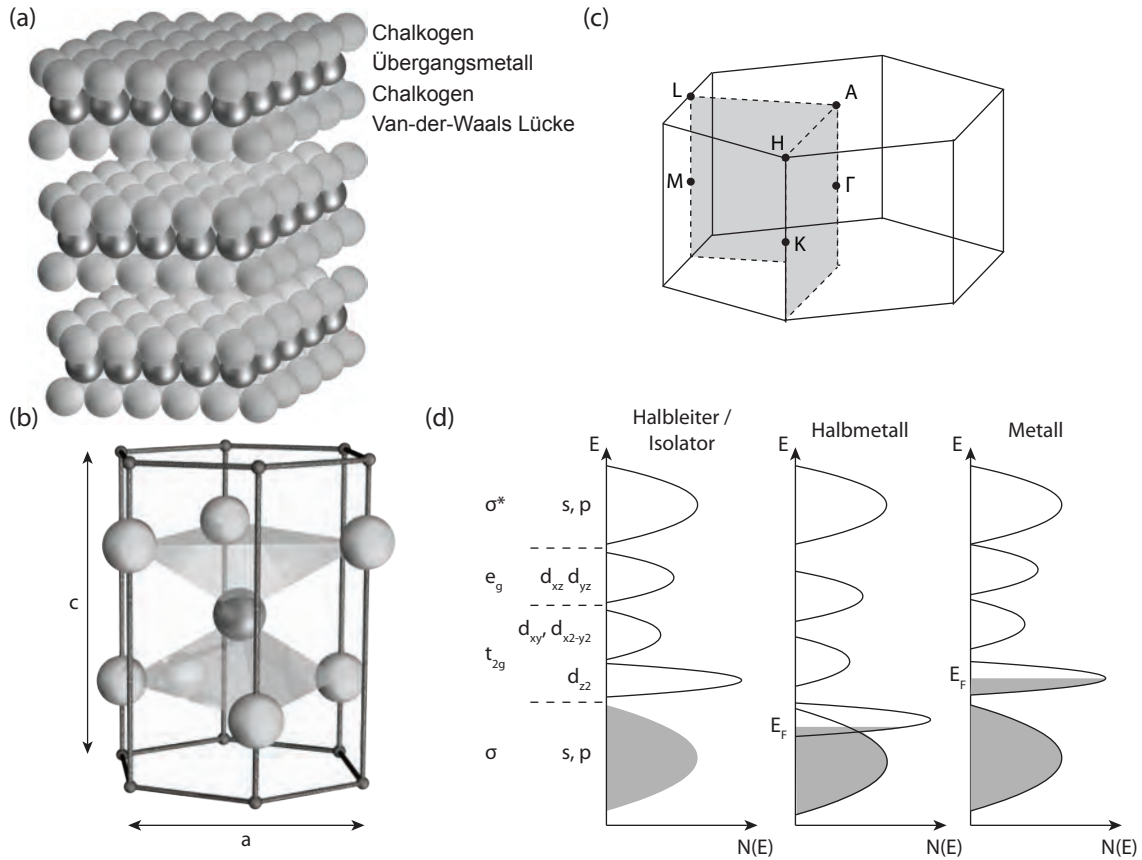


Abbildung 2.1: Struktur der TMDC: (a) Schichtartiger Aufbau der quasi zweidimensionalen Kristalle aus Lagen von Übergangsmetallatomen zwischen zwei Lagen aus Chalkogenatomen. Die kovalent gebundenen Dreierlagen sind über schwache Van-der-Waals-artige Kräfte miteinander gebunden. (b) Einheitszelle der trigonal prismatischen 1T-Konfiguration mit den gängigen Gitterkonstanten a und c . (c) Zugehörige hexagonale Brillouinzone mit den wichtigen Hochsymmetriepunkten. (d) Einfaches Modell der Zusammensetzung der Zustandsdichte in TMDC (nach [12]). Die bindenden σ und antibindenden σ^* Bänder der Chalkogene weisen eine große Energielücke auf, in denen die Bänder der Übergangsmetalle liegen. Je nach Besetzungsgrad und Lage des d_{z^2} -Bandes zeigt der Kristall unterschiedliches elektrisches Verhalten.

Kristall	Einwaage mg	Selenüberschuss mg cm^{-3}	Jodmenge mg cm^{-3}	Dauer h	T_{\min} $^{\circ}\text{C}$	T_{\max} $^{\circ}\text{C}$
1T-TaSe ₂	180.95	5	5	1000	925	1000
1T-TiSe ₂	431.1	0	5	600	550	650

Tabelle 2.1: Übersicht der Kristallzuchtparameter: Die Einwaage bezieht sich auf den Anteil des Übergangsmetalls. Die Seleneinwaage berechnet sich aufgrund der Stöchiometrie zuzüglich des angegebenen Überschusses bezogen auf ein Ampullenvolumen von 24 cm^3 .

und ALH -Ebene unterschieden und stattdessen die Bezeichnung $\bar{\Gamma}$, \bar{M} und \bar{K} für die Hochsymmetriepunkte der oberflächen-projizierten Brillouinzone gewählt.

Während die geometrische Ausprägung der TMDC sehr einheitlich ausfällt, zeichnet sich deren elektrisches Verhalten durch eine Vielfalt aus. Je nach atomarer Zusammensetzung und geometrischer Formation des Kristalls zeigt dieser isolierendes, metallisches, halbleitendes oder halbmetallisches Verhalten. Die unterschiedlichen Eigenschaften lassen sich grob aus der Zustandsdichte der Kristalle ableiten [12]. Demnach sind die s - und p -Orbitale der Chalkogenatome in ein bindendes σ -Band und ein antibindendes σ^* -Band aufgespalten. Die Energielücke zwischen diesen beträgt mehrere Elektronenvolt und wird von den Bändern des Übergangsmetalls gefüllt. Dabei wird zwischen den unbesetzten e_g -Bändern, welche sich aus den d_{xy} - und d_{yz} -Orbitalen zusammensetzen, und den teilweise besetzten t_{2g} -Bändern unterschieden. Letztere umfassen die unbesetzten d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale und das in einigen Fällen besetzte d_{z^2} -Orbital (siehe Abbildung 2.1 (d)).

Ein grundlegendes Verständnis liefert ein Modell, das den Ionentransfer von den Übergangsmetallatomen zu den Chalkogenatomen betrachtet. So geben zum Beispiel die Übergangsmetallatome der 4. Nebengruppe vorzugsweise 4 Elektronen an die Chalkogenatome ab und gehen somit in eine d^0 -Konfiguration über. Die Kristalle sind somit halbleitend oder isolierend (vergleiche Abbildung 2.1 (d) links). Eine Ausnahme dieser Regel stellen die Titan-Verbindungen dar, deren d_{z^2} -Band energetisch mit den p -Bändern der Chalkogene überlappen und die somit halbmetallisches Verhalten zeigen (vergleiche Abbildung 2.1 (d) Mitte). Die TMDC, welche auf Übergangsmetallen der 5. Nebengruppe basieren, geben ebenfalls 4 Elektronen an die Chalkogene ab und haben somit ein verbleibendes Elektron im d_{z^2} -Band. Sie sind in der Regel metallisch (vergleiche Abbildung 2.1 (d) rechts). Die Verbindungen der 6. Nebengruppe behalten zwei Elektronen im d_{z^2} -Band und zeigen somit aufgrund des gefüllten Bandes meist halbleitendes Verhalten (ohne Abbildung).

Schließlich zeichnet sich diese Klasse von Materialien neben ihrer einfachen geometrischen Struktur und ihrer mannigfaltigen elektronischen Ausprägung vor allem durch die Vielzahl an Wechselwirkungseffekten aus. So zeigen viele Vertreter der TMDC Phasenübergänge teils geometrischer, teils elektronischer Natur. Nicht wenige bilden CDW aufgrund von starker Elektron-Phonon-, starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder unzureichender Coulombabschirmung von exzitonerischer Wechselwirkung aus. Diese sind oft mit MIT verbunden. Ein Beispiel stellt das mögliche Peierls-Mott-CDW-System 1T-TaSe₂ dar.

Darüber hinaus zeigen einige der Kristalle, bedingt durch starke Elektron-Phonon-Kopplung, Phasenübergänge zu supraleitendem Verhalten. Diese Eigenschaft sowie auch Übergänge in CDW-Phasen lassen sich aufgrund von Ladungstransfer durch Adsorption von Alkali-Atomen oder durch Interkalation von Fremdatomen stark beeinflussen [23–30]. Dies wird im letzten Unterkapitel am Beispiel von 1T-TiSe₂ näher erläutert werden.

Bevor die beiden Materialien 1T-TaSe₂ und 1T-TiSe₂ und ihre für diese Arbeit relevanten Eigenschaften vorgestellt werden, fasst der folgende Abschnitt zunächst einige einfache Modelle zu MIT basierend auf verschiedenen Wechselwirkungen in Festkörpern in einer kurzen einführender Art zusammen.

2.2 Metall-Isolator-Übergänge

Festkörper werden grundlegend nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit, welche auf der Beweglichkeit ihrer Ladungsträger basieren, klassifiziert. Man unterscheidet zwischen Metallen, die elektrisch leitend sind und Isolatoren, deren Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen schlechter ist. Dazwischen existieren die Klassen der Halbleiter und Halbmetalle, deren Leitfähigkeit in der Regel um einige Größenordnungen geringer als die von Metallen ist [22, 31]. Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers wird durch die elektronische Zustandsdichte am Fermi-niveau, dem Niveau des höchsten besetzten Zustandes, bestimmt. Liegt diese in einer Energielücke und somit zwischen einem vollständig besetzten und einem unbesetzten Band wird die thermische Anregung der Elektronen im Kristall stark eingeschränkt und das Material ist isolierend. Es zeigt sich also, dass Isolatoren aufgrund des Pauli-Prinzips in der Regel eine gerade Anzahl von Elektronen aufweisen. Durch einen energetischen Überlapp von Bändern im Impulsraum kann es aber bei gerader Anzahl von Elektronen trotzdem zu nicht ganz gefüllten Bändern kommen. Man spricht in diesem Fall von Halbmetallen. Bei Halbleitern ist die Energielücke am Fermi-niveau so klein, dass ein kleiner Teil der Ladungsträger durch thermische Anregung bei Raumtemperatur in das Leitungsband oberhalb der Energielücke angeregt ist. Metalle hingegen zeichnen sich durch nicht-voll-besetzte Bänder am Fermi-niveau aus.

Mott Isolator

Ein einfaches Abzählen der Elektronen genügt in Ausnahmefällen allerdings nicht. So existieren auch Materialien mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen, welche eine so geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, dass sie als Isolator klassifiziert werden. Ein Beispiel ist CoO mit 15 Valenzelektronen [32]. Dies liegt in der Coulombwechselwirkung der Elektronen und deren Abschirmung untereinander begründet.

Die Erklärung dieses Phänomens geht auf Neville Francis Mott zurück, der anhand einer eindimensionalen Kette aus Atomen mit einer ungeraden Anzahl an Valenzelektronen das isolierende Verhalten erklärte [33, 34]. Eine einfache anschauliche Überlegung zeigt zunächst das generelle Verhalten der Elektronen unter Einfluss der Coulombwechselwirkung. Betrachtet man eine Kette von Natriumatomen in ausreichender Entfernung zueinander, so ist sofort klar, dass es keine elektrische Leitfähigkeit zwischen diesen geben kann. Es existiert kein Überlapp der Elektronenorbitale und die Elektronen sind am Atom lokalisiert. Nähert man nun diese Atome ine inem Gedankenexperiment einander an, so kommt es zu einem ersten Überlapp der Orbitale und zur Ausbildung von Elektronenbändern. Die Bandbreite W ist dabei ein Maß für den Überlapp der Orbitale. Wechselt ein Elektron den Gitterplatz kommt es zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares (Exzitons) und damit zur Ausbildung eines attraktiven Potentials $U \sim r^{-1}$. Es gilt $U \gg W$. Erst bei weiterer Annäherung und stärkerem Überlapp der Orbitale erhöht sich die Elektronendichte n_e dermaßen, dass die Coulombpotentiale abgeschirmt werden. Diese können nun durch ein Yukawa-Potential $U \sim r^{-1}e^{-qr}$, welches keine gebundenen Zustände zulässt, mit der Abschirmkonstanten q beschrieben werden. Es kommt zur Bildung eines Natriumkristalls und zur Ausbildung elektrischer Leitfähigkeit $U \ll W$.

John Hubbard erweiterte das Bändermodell durch Einbezug der Coulombwechselwir-

kung in den Hamiltonoperator [35]:

$$\hat{H} = -t \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}', \sigma} \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}', \sigma} + U \sum_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}, \uparrow} \hat{n}_{\vec{k}, \downarrow}. \quad (2.1)$$

Die Bandbreite W ergibt sich in Abhängigkeit des Transferintegrals t , es gilt $W \sim t$. Des Weiteren bezeichnet σ die beiden möglichen Spins (\uparrow, \downarrow) eines Elektrons und \hat{a}^\dagger und \hat{a} den Erzeugungs- beziehungsweise Vernichtungsoperator. Diese sind über den Besetzungszahloperator $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ definiert. Der erste Term beschreibt somit den Übergang eines Elektrons vom Zustand (\vec{k}', σ) in den Zustand (\vec{k}, σ) und damit die kinetische Energie des Systems. Der zweite Term beschreibt die Energie U zur Doppelbesetzung des Zustandes \vec{k} .

Im Bändermodell kann der Grenzfall $U \gg W$ durch die Aufspaltung eines halb besetzten Bandes in zwei Unterbändern, dem unteren und oberen Hubbard-Band (LHB⁶, UHB⁷), interpretiert werden. Zwischen diesen Bändern öffnet sich eine Energielücke der Größe $\Delta_{\text{Mott}} = U - 2t$. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 2.2 (a) dargestellt. Das Auftreten eines Mott-Isolators benötigt also einen Festkörper mit metallischem Verhalten und einer geringen Elektronendichte. Meist kommt es in diesen Materialien durch Absenken der Temperatur und damit einhergehend mit einer Reduktion der thermischen Energie zu einem MIT. V₂O₃ ist ein Beispiel für einen Mott-Isolator [36].

Peierls Instabilität

Der bisher vorgestellte Mott-Isolator und der damit verbundene MIT beruht ausschließlich auf Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Festkörper. Betrachtet man die Wechselwirkung von Elektronen mit Phononen im Festkörper, kann dies ebenfalls zu einem MIT führen. Rudolf Peierls beschreibt einen MIT, der auf der Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem Atomgitter basiert und zur Ausbildung einer langreichweitigen Ladungsordnung und damit verbunden einer PLD führt [38].

Betrachtet man einen eindimensionalen Festkörper, besteht dieser aus einer Kette von Atomen im regelmäßigen Abstand a zueinander. In Abbildung 2.2 (b) wird gezeigt, wie eine Auslenkung jedes zweiten Atoms sich auf die Zustandsdichte $\rho(x)$ der Elektronen auswirkt. Durch Aufwendung von der Energie δE_{Gitter} entsteht eine kombinierte PLD / CDW mit einer Periodizität von $2a$. Betrachtet man im Gegenzug die elektronische Struktur eines solchen Festkörpers, so zeigt sich eine Brillouinzone der Größe $|\vec{k}| = \pi/a$ mit einem halb gefüllten Leitungsband, welches bei der Hälfte der Brillouinzone $|\vec{k}_F| = \pi/2a$ die Fermienergie schneidet. Kommt es nun zur Umordnung der Atome und zur Ausbildung der PLD mit Periodizität der $2a$, so halbiert sich die Brillouinzonengröße um die Hälfte auf $|\vec{k}| = \pi/2a$ und der Rand der Brillouinzone fällt nun mit dem vorherigen Fermiwellenvektor zusammen. Die Bragg'sche Reflexionsbedingung ändert sich aufgrund der neuen Periodizität von $k = \pm n\pi/a$ zu $k = \pm n\pi/2a$, wobei n eine beliebige ganze Zahl darstellt, und führt somit zur Öffnung einer Energielücke Δ_{CDW} am Fermineiveau. Die Absenkung der besetzten elektronischen Zustände führt zu einem Energiegewinn

⁶Lower Hubbard band: unteres Hubbard-Band

⁷Upper Hubbard band: oberes Hubbard-Band

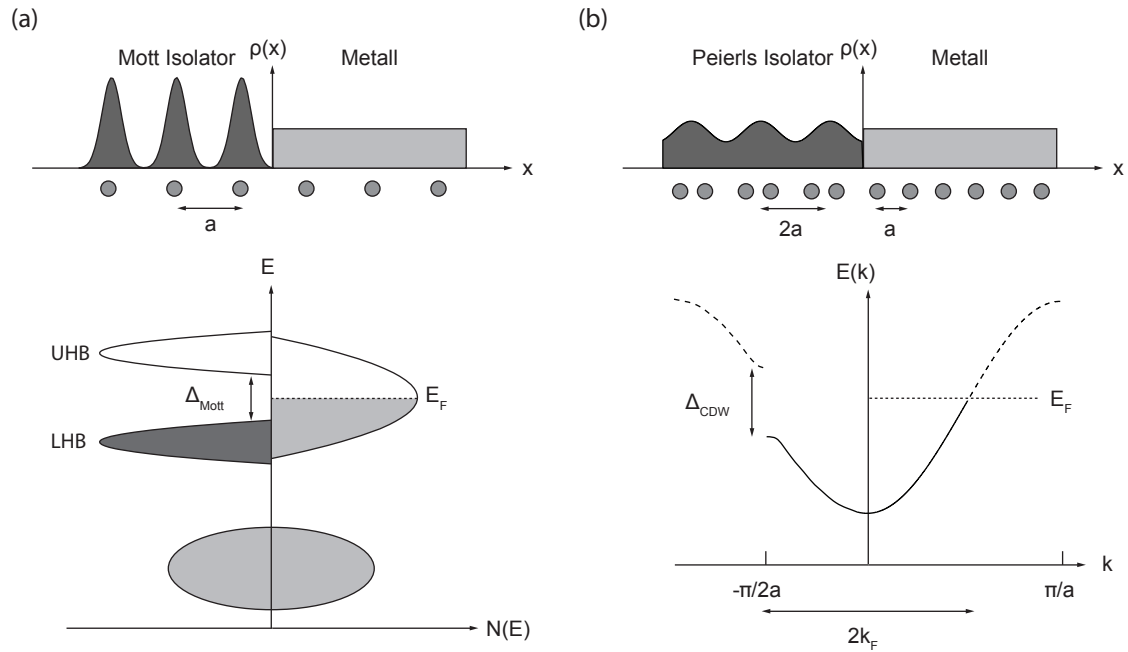


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung des MIT in einem Mott-Isolator. Durch Coulombwechselwirkung kommt es zu einer Lokalisation der Elektronen und damit zu einer Modulation in der Elektronendichte ρ mit der Periodizität des atomaren Abstandes a . In der Zustandsdichte $N(E)$ kommt es zu einer Aufspaltung des halb-besetzten Bandes am Fermi-Niveau in zwei Unterbänder. Dabei ist das LHB voll besetzt und das UHB unbesetzt. Sie werden durch die Energielücke Δ_{Mott} getrennt. (b) Schematische Darstellung des MIT in einem Peierls-Isolator am Beispiel einer eindimensionalen Atomkette. Durch Auslenkung jedes zweiten Atoms aus seiner Ruhelage kommt es zur Ausbildung einer Ladungsdichtewelle in der Elektronendichte $\rho(x)$. Die damit verbundene Halbierung der Brillouinzone führt bei einem Metall mit halb besetztem Leitungsband zur Öffnung einer Energielücke Δ_{CDW} am Fermi-Niveau. Die Absenkung der besetzten elektronischen Zustände stabilisiert die Verzerrung des Gitters energetisch (nach [37]).

$\delta E_{\text{Elektron}}$. Überwiegt dieser Energiegewinn ($\delta E_{\text{Elektron}} + \delta E_{\text{Gitter}} < 0$), so ist die ausgebildete Überstruktur stabil. Im Allgemeinen ist dieser Zustand lediglich bei niedrigen Temperaturen ausgeprägt, da in der Regel eine thermische Anregung der Elektronen genügt, um die Energielücke zu überwinden.

Um einen Eindruck zu erlangen, welche Systeme anfällig gegenüber einer Peierls-Instabilität sind, bedarf es einer genaueren Betrachtung. Ein eindimensionales Elektronengas im periodischen Gitter kann durch den von Herbert Fröhlich formulierten Hamilton Operator beschrieben werden [39]:

$$\hat{H} = \sum_{|k\rangle} E_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \sum_{|q\rangle} \hbar \omega_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q + \sum_{|k\rangle, |q\rangle} g_q \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_k (\hat{b}_{-q}^\dagger + \hat{b}_q). \quad (2.2)$$

Hierbei stellt der erste Term die Einteilchenenergie des unabhängigen Elektrons mit der Energie E_k im Zustand $|k\rangle$ dar. Der zweite Term beschreibt die Energie eines unabhängigen Phonons der Energie ω_q im Zustand $|q\rangle$. Des Weiteren beschreiben \hat{b}_q^\dagger und \hat{b}_q den Erzeugungs- und Vernichtungsoperator des Phonons. Der dritte Term beschreibt die Absorption eines Phonons durch ein Elektron mit der Elektron-Phonon-Kopplung g_q .

Betrachtet man den Energiegewinn des elektronischen Systems und den Energieaufwand des Gittersystems ($\delta E_{\text{Elektron}} - \delta E_{\text{Gitter}} > 0$) führt dies zu einem Kriterium für die Stabilität der PLD / CDW:

$$\frac{4g_q^2}{\hbar \omega_q} > \frac{1}{\chi_0(q)}, \quad (2.3)$$

wobei $\chi_0(q)$ die Suszeptibilität nach Lindhardt darstellt [39]:

$$\chi_0(q) = \sum_{|k\rangle} \frac{f(E_k) - f(E_{k-q})}{E_k - E_{k-q}}. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet $f(E)$ die Fermiverteilung an der Energie E . Hieraus ergeben sie zwei mögliche Ursachen zum Auftreten einer Peierls-Instabilität: Eine starke Elektron-Phonon-Kopplung g_q und eine große Suszeptibilität $\chi_0(q_0)$.

Des Weiteren lässt sich im Rahmen dieses Modells die Größe der Energielücke zu

$$\Delta_{\text{CDW}}(T = 0 \text{ K}) = 4E_F e^{-1/\lambda} \quad (2.5)$$

abschätzen [40]. Für die dimensionslose Größe λ gilt $\lambda = 2g_{q_0} N(0) / \hbar \omega_{q_0}$. Hierbei bezeichnet $N(0)$ die Zustandsdichte am Fermineau.

Im Falle des Beispiels der eindimensionalen Atomkette besteht die Fermifläche aus zwei Punkten $\pm k_F$, die sich durch den CDW-Wellenvektor \vec{q}_{CDW} verbinden lassen. Dies wird als Nesting bezeichnet [41]. Im Falle der eindimensionalen Atomkette führt dieses perfekte Nesting zu einer Singularität in der Suszeptibilität und weiter zur Kohn-Anomalie, der Renormierung der Phononenfrequenzen in einem schmalen Bereich um $q_0 = 2k_F$ [42]. In mehrdimensionalen Systemen findet sich zumeist kein perfektes Nesting, aber gerade bei quasi-zweidimensionalen Kristallen mit hexagonalem Atomgitter können auch große Bereiche in der Fermifläche auftreten, die sich durch einen Nestingvektor q_{CDW} verbinden lassen. Es zeigt sich allerdings, dass dieses einfache Modell des Fermiflächen-Nestings das Auftreten von Peierls-Instabilitäten selten erklären kann, da selbst reale dreidimensionale

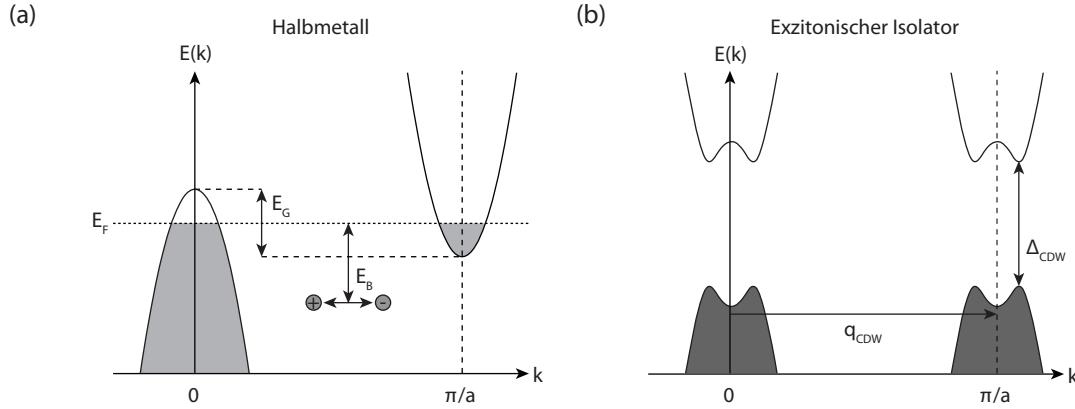


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung des Phasenübergangs zur Ausbildung eines exzitonischen Isolators. Ist der Bandüberlapp, bzw. die Bandlücke E_G kleiner als die Bindungsenergie E_B von Elektron-Loch-Paaren, kann es bei geringer Abschirmung der Coulombwechselwirkung zur Ausbildung einer exzitonischen Phase kommen. Die Kondensation von Elektronen-Loch-Paaren führt zur Ausbildung einer CDW mit der Periodizität $|\vec{q}_{CDW}|$ und der Öffnung einer Bandlücke Δ_{CDW} durch Rückfaltung und Hybridisierung in der elektronischen Struktur (nach [40, 46, 47]).

Systeme, die eindimensionale Eigenschaften aufweisen, durch die Wechselwirkung der eindimensionalen Atomketten untereinander kein perfektes Nesting mehr zeigen [39, 43].

Eine große Elektron-Phonon-Kopplung erhöht die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Peierls-Instabilität. Es ergeben sich größere Werte für λ und stärker gebundene elektronische Zustände unterhalb der Fermienergie werden beeinflusst. Dies stabilisiert die entstehende PLD / CDW und reduziert den Einfluss der Fermifläche und des Nestings. Klassische Beispiele für eine Peierls-Instabilität sind die quasi-eindimensionalen Systeme NbSe₃ und K_{0.3}MoO₃ [44, 45].

Exzitonischer Isolator

Die bisher betrachteten MIT, basierend auf dem Mott-Isolator und der Peierls-Instabilität, haben metallische Grundzustände zum Ursprung. Aber auch in halbleitenden oder halbmimetallischen Materialien sind Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und damit verbunden der Übergang zu einem isolierenden Verhalten denkbar. Ein solcher Fall ist der exzitonische Isolator [46]. In Abbildung 2.3 ist ein solches Szenario im Falle eines Halbmetalls schematisch dargestellt.

Durch einen Bandüberlapp E_G vom Valenzband in der Brillouin-Zonenmitte und dem Leitungsband am Brillouin-Zonenrand sind beide Bänder zu einem kleinen Teil unbesetzt beziehungsweise besetzt. Der Bandüberlapp lässt sich nun durch äußere Parameter wie Dotation, Druck oder Temperatur verringern. Und dies kann spontan zu einer Kondensation von Exzitonen führen, falls deren Bindungsenergie E_B die energetische Breite des Bandüberlapps übersteigt und die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern nur unzureichend abgeschirmt wird. Ein Beispiel ist das System TmSe_{0.45}Te_{0.55} [48, 49]. Dies führt zur Öffnung einer Bandlücke Δ_{CDW} und einer Verknüpfung zwischen Elektro-

nen am Brillouinzone-Rand und Löchern im Brillouinzone-Zentrum durch einen Vektor \vec{q}_{CDW} . Eine Ladungsordnung in Form einer CDW ähnlich der der Peierls-Instabilität bildet sich aus. Die Periodizität beträgt $\lambda_{\text{CDW}} = 2\pi / |\vec{q}_{\text{CDW}}|$. Dies führt zu einer Rückfaltung des Leitungs- und Valenzbandes und einer Veränderung der Banddispersion durch Hybridisierung, wie in Abbildung 2.3 (b) dargestellt. Das Atomgitter reagiert auf die auftretende Periodizität in der Ladungsdichte und reagiert ebenfalls mit einer PLD mit der Periodizität von λ_{CDW} .

2.3 Der mögliche Peierls-Mott-Isolator 1T-TaSe₂

Bereits 1979 wurde in dem ähnlich aufgebauten Material 1T-TaS₂ eine Kombination von zwei Ordnungsphänomenen nachgewiesen, die eigentlich getrennt voneinander auftreten [17]. So zeigt das Material zum einen bedingt durch starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine Peierls-Instabilität, damit verbunden eine PLD und eine CDW und zum anderen bedingt durch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung einen Mott-Hubbard-Phasenübergang. 1T-TaSe₂ hingegen wurde aufgrund seines wesentlich einfacheren Phasendiagramms meist lediglich zu Vergleichsstudien herangezogen [50–57]. Kürzlich wird diesem Material aufgrund des von Perfetti *et al.* und Colonna *et al.* vermuteten Mott-Hubbard-Übergangs wesentlich größere Aufmerksamkeit zuteil [25, 52, 54, 58–60]. Gerade wegen der starken Verwandtschaft der Materialien 1T-TaSe₂ und 1T-TaS₂ kommt dieses Kapitel nicht umhin, nach einer Einführung in die wichtigsten Eigenschaften von 1T-TaSe₂ anhand eigens gezüchteter und charakterisierter Kristalle auch einen Vergleich zu 1T-TaS₂ zu ziehen.

Kristallzucht

Die Kristalle wurden nach dem bereits eingangs beschriebenen Gasphasentransportverfahren in der Arbeitsgruppe von Professor Kipp und Professor Rosnagel mit Hilfe von Dipl. Ing. Riedel hergestellt (interne Zuchtnummer „1167 R“). Die genauen Zuchtparameter orientieren sich an Vorgaben aus der Literatur, weichen aber aufgrund der Charakteristik der eigenen Öfen leicht ab [61]. Über eine Dauer von 1000 Stunden wurden die evakuierten Quarzglasampullen bei einem Temperaturgradienten von 1000 °C zu 925 °C gehalten. Für die Einwaage wurde hochreiner Tantaldraht (99.95 %) mit einer Gesamtmasse von 180.95 mg und hochreines Selengranulat (99.999 %) im stöchiometrischen Verhältnis zuzüglich eines Überschusses von 5 mg cm⁻³, bezogen auf das Ampullenvolumen, verwendet. Dazu wurde Jodpulver in einer Menge von 5 mg cm⁻³ hinzugegeben. Das Volumen der Quarzglasampullen beträgt 24 cm⁻³. Die Parameter sind zur Übersicht in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Kurz vor Ende der Zuchtdauer wurden die Ampullen direkt aus dem heißen Ofen in kühles Wasser getaucht. Dieses sogenannte „Quenchen“ verhindert ein langsames Abkühlen und einen damit verbundenen irreversiblen Phasenübergang zur 2H-Struktur. Das Ergebnis sind Kristalle von etwa 5 mm Kantenlänge und makroskopisch hexagonaler Form. Die leicht goldene Färbung bestätigt das Auskristallisieren in der 1T-Struktur. Lediglich einzelne Kristalle, die keinen direkten Kontakt zur Wand der Ampulle hatten und somit nicht schnell genug gekühlt wurden, zeigen die silbrige Färbung von 2H-TaSe₂ und wurden aussortiert.

Geometrische Struktur

Die Gitterkonstanten von 1T-TaSe₂ betragen $a = 3.4733 \text{ \AA}$ und $c = 6.2715 \text{ \AA}$ [62]. Die Raumgruppe der Kristalle mit 1T-Struktur ist $P\bar{3}m1$. Der Kristall zeigt somit eine dreizählige Rotationssymmetrie. Dies kann in Aufnahmen von niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED⁸), wie in Abbildung 2.4 (a), beobachtet werden. Zu erkennen sind die Reflexe, die aufgrund der atomaren Gitterperiodizität auftreten. Zur einfacheren Interpretation ist die hexagonale Symmetrie hervorgehoben (schwarze Linien). Die eigentlich dreizählige Rotationssymmetrie der Kristallstruktur äußert sich darin, dass drei der sechs Hauptreflexe intensiver erscheinen (Pfeile). Darüber hinaus sind diverse Nebenmaxima zu erkennen, welche durch eine Überstruktur in der Elektronendichte entstehen. Deren Periodizität ist durch gestrichelte Sechsecke hervorgehoben. Die Ausbildung dieser kommensurablen CDW erfolgt unterhalb von $T = 425 \text{ K}$ und besitzt die Form $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ [63]. Oberhalb von $T = 425 \text{ K}$ geht das Material in Folge eines Phasenübergangs erster Ordnung in eine inkommensurable CDW-Phase über. Bei noch höherer Temperatur vollzieht sich ein irreversibler Phasenübergang zur 2H-Struktur, so dass dieses Material nicht in seiner normalen Phase vorkommt [64]. Dies lässt sich direkt im Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit erkennen [61]. Der elektrische Widerstand steigt bei $T = 425 \text{ K}$ sprunghaft an und fällt ab $T \approx 300 \text{ K}$ wieder kontinuierlich ab, zeigt also ein metallisches Verhalten. Zum Vergleich ist in Abbildung 2.4 (b) die Widerstandskurve der selbst gezüchteten Kristalle im Bereich $T < 300 \text{ K}$ gezeigt.

Elektronische Struktur

Wie bereits von Perfetti *et al.* beschrieben, zeigen auch die eigens gezüchteten Kristalle einen zusätzlichen Phasenübergang, der sich in der Leitfähigkeit des Kristalls nicht erkennen lässt, obwohl es sich um einen MIT handelt [58]. Hierzu zeigt Abbildung 2.4 (c) anhand von winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie- (ARPES⁹-)Aufnahmen die elektronische Struktur des Kristalls in der ΓK -Hochsymmetrierichtung. Zu erkennen sind die beiden parabelförmigen Se-4*p*-Bänder und das flach liegende Ta-5*d*-Band an der Fermienergie. Bei tiefen Temperaturen öffnet sich eine Energielücke am Fermi-niveau und das Ta-5*d*-Band verringert seine Bandbreite. Perfetti hat dieses Verhalten mit einem Mott-Phasenübergang interpretiert und ihn, aufgrund des verbleibend metallischen Verhaltens des Kristalls, lediglich der Oberfläche zugeordnet. Abbildung 2.4 (d) zeigt den Intensitätsverlauf an der Fermienergie gegenüber der Temperatur beim Abkühlen des Kristalls. Die eigens gezüchteten Kristalle reproduzieren sehr passend die Übergangstemperatur von $T = 260 \text{ K}$ in die vermeintliche Mott-Phase. Ein großer Teil dieser vorliegenden Dissertation widmet sich in Kapitel 4 mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (trPES¹⁰) der Aufgabe, den Ursprung dieses Phasenübergangs in der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zu bestätigen.

⁸Low-energy electron diffraction: Beugung niederenergetischer Elektronen

⁹Angle-resolved photoelectron spectroscopy: winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

¹⁰Time-resolved photoelectron spectroscopy: zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

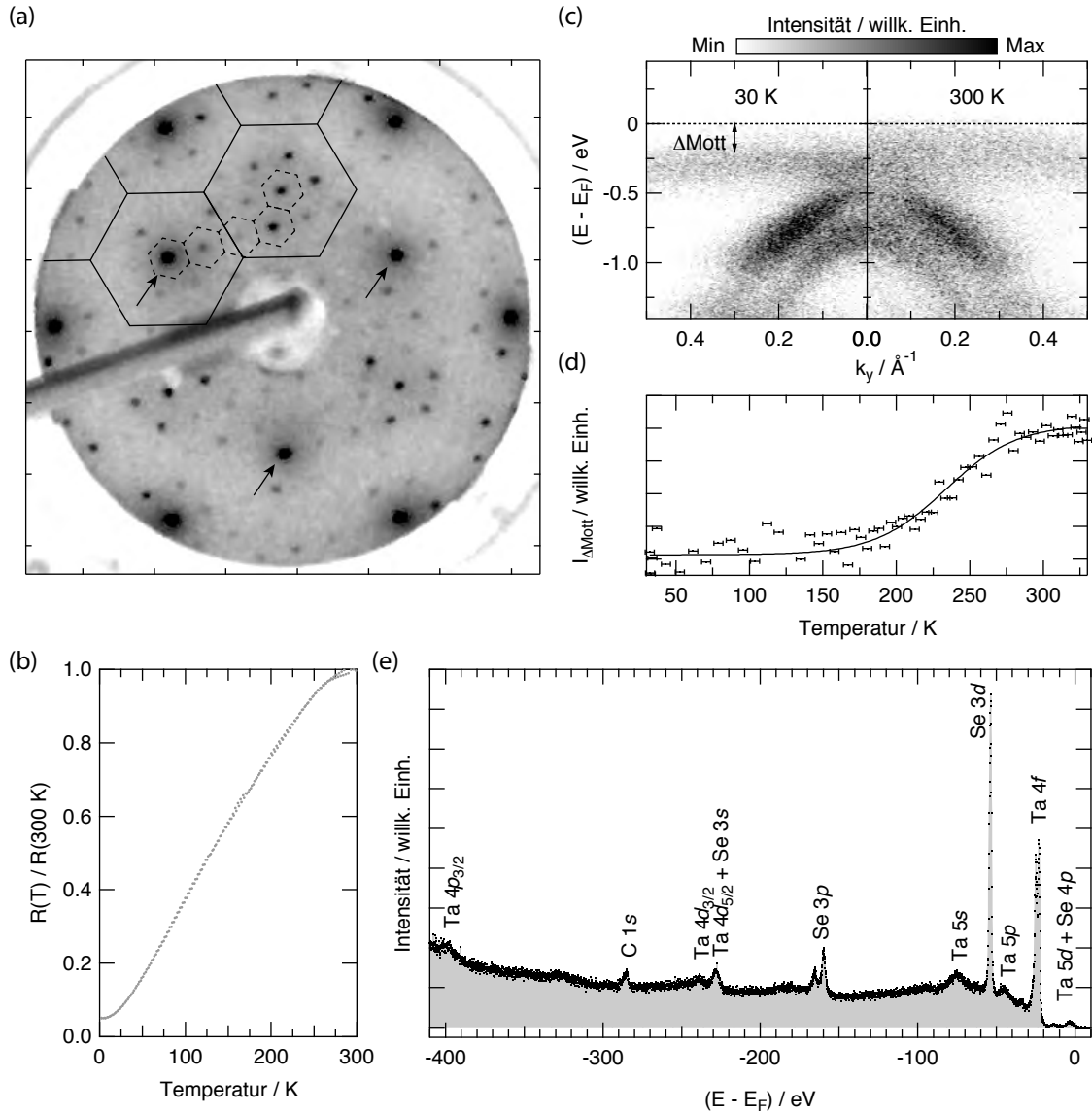


Abbildung 2.4: Charakterisierung der eigens gezüchteten 1T-TaSe₂-Kristalle: (a) Die LEED-Aufnahme zeigt die Periodizität der Einheitszelle (schwarze Linie) und der CDW-Überstruktur (gestrichelte Linie) ($E_{\text{kin}} = 160\text{ eV}$, $T = 30\text{ K}$). Ebenfalls zu erkennen ist die im Grunde nur dreizählige Rotationssymmetrie anhand der unterschiedlichen Intensitäten der Hauptreflexe (Pfeile). (b) Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur. Der Kristall zeigt metallisches Verhalten und keinerlei Phasenübergang unterhalb von $T = 300\text{ K}$ ist erkennbar. (c) ARPES-Aufnahme der ΓK -Hochsymmetrierrichtung mit $h\nu = 21.0\text{ eV}$. Zu erkennen sind die zwei parabelförmigen Se-4p-Bänder und das flach liegende Ta-5d-Band, welches bei tiefen Temperaturen seine Bandbreite verringert und eine Energielücke (Δ_{Mott}) zum Fermi-niveau öffnet. (d) Intensitätsverlauf an der Fermienergie beim Kühlvorgang in Abhängigkeit der Temperatur. Hierzu wurde Die Intensität der ARPES-Spektren wie in (c) im Energieintervall $[0, -0.2]\text{ eV}$ aufintegriert. Die schwarze Linie verdeutlicht den Intensitätsverlauf. (e) Übersichtsspektrum von 1T-TaSe₂ ($h\nu = 500\text{ eV}$, $T = 30\text{ K}$): Bis auf eine leichte Verunreinigung durch Kohlenstoff, bedingt durch die vorangegangene Messdauer oder Rückstände von Silberkleber, lassen sich alle Spektrallinien dem Kristall zuordnen und keine Fremdatome nachweisen.

Kristallqualität

Die Reinheit der eigens gezüchteten Kristalle lässt sich in Abbildung 2.4 (e) anhand eines Übersichtsspektrums mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS¹¹) begutachten. Jegliches spektrale Signal lässt sich den verschiedenen Tantal- oder Selenrumpfniveaus zuordnen. Lediglich eine leichte Verschmutzung durch Kohlenstoff lässt sich nachweisen, die aufgrund der vorangeschrittenen Messdauer oder Rückständen von Silberkleber neben der Probe zu erklären ist. Es bleibt hervorzuheben, dass sich keinerlei Jod-Ablagerungen nachweisen lassen. Dies wird auch durch die Daten der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt, mit deren Hilfe sich die Zusammensetzung eines Kristalls untersuchen lässt. Die Ergebnisse zeigen einen Anteil von $35.2 \pm 0.4 \%$ für Tantal und $64.8 \pm 0.4 \%$ für Selen in der Kristallzusammensetzung an. Der Überschuss an Tantal deutet auf eine geringe Menge an Tantalatomen hin, die zusätzlich in die Van-der-Waals-Lücken eingebaut wurden. Diesen Prozess nennt man Selbstinterkalation. Die zusätzlichen Atome führen zu einer leicht erhöhten Ladungsträgerdichte im Kristall. Auch hierbei ließen sich keinerlei Spuren von Jod im Kristall nachweisen.

Parallelen und Unterschiede zu 1T-TaS₂

1T-TaSe₂ und 1T-TaS₂ zeigen bei tiefsten Temperaturen die gleiche Ladungsordnung und somit die gleiche Überstruktur im Kristallgitter [30, 50, 52, 63]. Das Phasendiagramm von 1T-TaS₂ ist, wie eingangs erwähnt, allerdings deutlich komplexer [19]. Abbildung 2.5 (a) zeigt anhand des elektrischen Widerstandes (schwarze Kurve) die einzelnen Phasenübergänge dieses Materials. So durchläuft der Kristall beim Abkühlen mehrere Phasen der Ladungsordnung, die zunächst inkommensurabel, dann nahezu kommensurabel und erst unterhalb von $T \approx 180$ K kommensurabel zum Kristallgitter sind. In dieser kommensurablen Phase zeigt 1T-TaS₂ die gleiche Überstruktur wie 1T-TaSe₂ [64, 65]. Abbildung 2.5 (b) zeigt die Ladungsverteilung in der Tantalebene der Kristalle. Bei der sogenannten Davidstern-Struktur entsteht eine höhere Elektronenkonzentration am zentralen Tantalatom, umgeben von zwei Ringen aus jeweils sechs weiteren Tantalatomen, deren Elektronendichte nach außen hin immer geringer wird. Das so entstehende Sternmuster führt auch zu einer PLD, bei der die Atome der äußeren Ringe zum Zentrum hin versetzt werden. Die unterschiedlichen Tantalatome mit ihren verschiedenen Ladungszuständen werden mit Position *a*, *b* oder *c* bezeichnet. Die Anpassung gegenüber der normalen Gitterkonstanten beträgt bei 1T-TaSe₂ etwa 7 % [62].

Aufgrund der unterschiedlichen Ladung in der Umgebung der Tantalatome kommt es zu einer Aufspaltung der Ta-4*f*-Rumpfniveaus [23, 67–72]. Diese, dargestellt in Abbildung 2.5 (c), zeigen neben der Spin-Orbit-Aufspaltung in die Ta-4*f*_{7/2}- und Ta-4*f*_{5/2}-Rumpfniveaus eine Aufspaltung aufgrund der Ladungszustände der Tantalatome an Position *b* und *c*. Der Ladungsunterschied von Position *a* zu Position *b* ist sehr gering und konnte im gezeigten Beispiel nicht aufgelöst werden. Die Größe der zusätzlichen durch die CDW-induzierten Aufspaltung wird mit Δ_{CDW} bezeichnet. Sie ist abhängig von der Kommensurabilität und damit von der Amplitude der CDW. Abbildung 2.5 (a) (rote Kurve) zeigt diesen Zusammenhang deutlich [67]. Sogar die Hysterese des Phasenübergangs zweiter Ordnung in die kommensurable CDW-Phase wird durch die Aufspaltung

¹¹X-ray-photoelectron spectroscopy: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

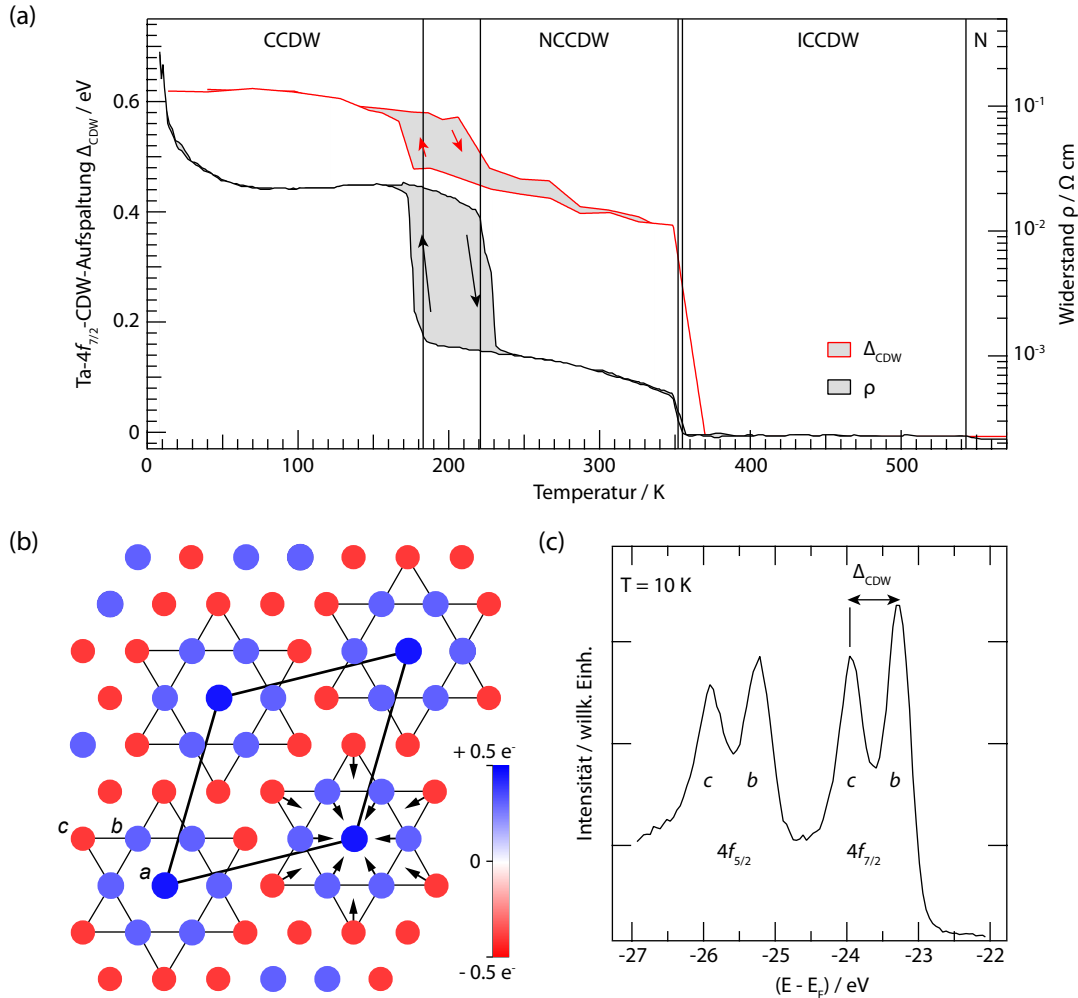


Abbildung 2.5: nach [66] (reproduced with permission of the american physical society) CDW-Phase in 1T-TaS₂: (a) Phasendiagramm mit ungestörter Phase (N), sowie der inkommensurablen (IC), nahezu kommensurablen (NC) und kommensurablen (C) CDW-Phase. Es wird die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes (schwarze Kurve, aus [19]) und der CDW-Aufspaltung Δ_{CDW} der Ta-4f-Rumpfniveaus (rote Kurve, aus [67]) gezeigt. (b) Schematische Darstellung der CCDW mit der Davidstern-Struktur. Unterschiedliche Tantalpositionen sind mit a , b und c bezeichnet. Die Pfeile zeigen die Auslenkung der Tantalatome zum Zentrum des Sternes an. Die unterschiedlichen Ladungszustände sind farbkodiert dargestellt. Es entsteht eine höhere Elektronendichte im Zentrum der Sterne. (c) Ta-4f-Photoemissionsspektrum bei einer Anregung mit Photonen der Energie $h\nu = 156 \text{ eV}$. Jeder der Ta-4f-Zustände spaltet in zwei Spektrallinien, welche mit den Positionen b und c assoziiert werden können, mit dem energetischen Abstand Δ_{CDW} auf.

wiedergegeben. Somit stellt Δ_{CDW} einen Ordnungsparameter für die Amplitude und Phasenkohärenz der CDW dar. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 5 genutzt, um die Unterschiede in der CDW an der Oberfläche und im Volumen von 1T-TaSe₂ zu untersuchen.

2.4 Der mögliche exzitonische Isolator 1T-TiSe₂

Das Material 1T-TiSe₂ ist eines der meist untersuchten TMDC [73]. Allerdings wirft auch dieser Kristall noch heute grundlegende Fragen über sein elektronisches Verhalten und die Wechselwirkungen, welche dieses beeinflussen, auf. Es ist zum Beispiel unklar, ob dieser Kristall im Normalzustand halbleitendes oder halbmetallisches Verhalten aufweist, ob es also ein Bandüberlapp zwischen den Se-4p- und Ti-3d-Bändern gibt [73–77]. Darüber hinaus wird für den prominenten Phasenübergang bei $T = 200$ K diskutiert, ob es sich um einen Übergang in eine exzitonische Phase handelt [75, 77–81], wie in Kapitel 2.2 vorgestellt, oder ob der indirekte Jahn-Teller-Effekt, welcher eng mit der Peierls-Instabilität verknüpft ist, eine entscheidende Rolle spielt [82–86]. Der letzten Diskussion konnte ein entscheidender Impuls während der Vorarbeiten zu dieser Dissertation gegeben werden [87, 88].

Kristallzucht

Für diese Arbeit wurden Kristalle aus mehreren eigenen Zuchten genutzt (interne Zuchtnummern „546 K, 1138 R, 1147 R“) . Im Gegensatz zu 1T-TaSe₂ beherrscht die Arbeitsgruppe um Professor Kipp und Professor Rosnagel die Herstellung von 1T-TiSe₂-Kristallen seit mehreren Jahren. Die Kristalle sind hinreichend charakterisiert, und es sind diverse Veröffentlichungen auf Basis von Kristallen entstanden, die unter gleichen Zuchtparametern hergestellt wurden [27, 40, 84, 87, 88]. Die Bedingungen wurden bei allen Zuchten identisch gewählt mit einer Zuchtdauer von $t = 600$ h und einem Temperaturgefälle von $T = 650$ °C auf $T = 550$ °C. Die Einwaage an hochreinem Titandraht betrug 431.1 mg bei stöchiometrischer Menge an Selengranulat. Hinzu wurden ebenfalls 5 mg cm⁻³ Ampullenvolumen an Jod gegeben. Die Parameter sind zur Übersicht in Tabelle 2.1 zusammengefasst. TiSe₂ kristallisiert lediglich in der 1T-Struktur, daher sind keinerlei strukturelle Unterscheidungen notwendig.

Geometrische und elektronische Struktur

Die Struktur der hexagonalen Brillouinzone ist in Abbildung 2.6 (a) gezeigt. Ähnlich wie bei 1T-TaSe₂ kommt es auch bei 1T-TiSe₂ zu einer Rekonstruktion und damit verbunden zu einer CDW und PLD. Die PLD fällt im Vergleich zu 1T-TaSe₂ mit einer Auslenkung der Titanatome von lediglich 2.4 % der Gitterkonstanten wesentlich geringer aus [73]. Die Überstruktur ist kommensurabel, hat in diesem Fall allerdings mit der Anordnung $2 \times 2 \times 2$ einen dreidimensionalen Charakter. Die Übergangstemperatur liegt bei $T \approx 200$ K. Aufgrund des Wellenvektors \vec{q}_{CDW} kommt es zu einer Verknüpfung von Γ - und L -Punkt in der Brillouinzone, und die Elektronenbänder erfahren eine Rückfaltung zwischen diesen Punkten. Dies ist in Abbildung 2.6 (b) anhand von ARPES-Aufnahmen klar zu erkennen. Besonders das Auftreten der parabolischen Se-4p-Bänder am L -Punkt unterhalb der

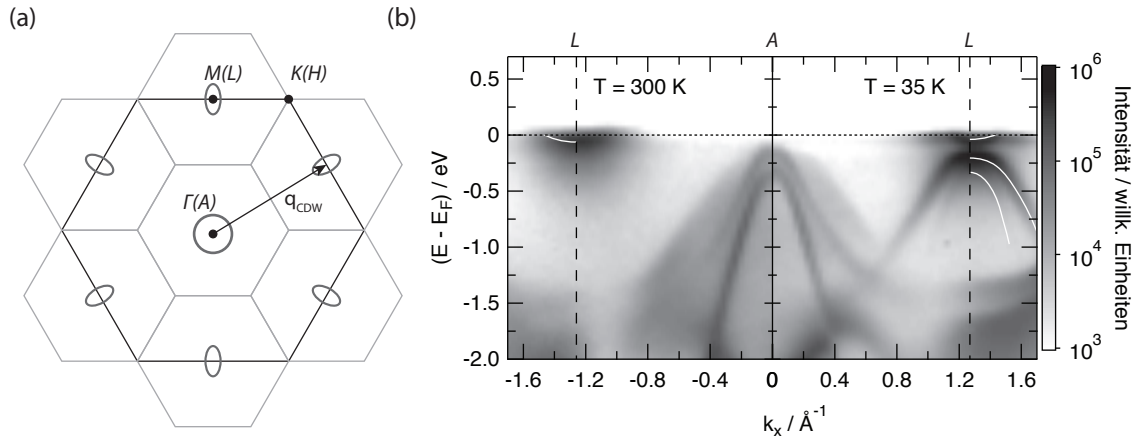


Abbildung 2.6: CDW in 1T-TiSe₂: (a) Schematische Abbildung der Brillouinzone (dicke Linie) und der oberflächenprojizierten $2 \times 2 \times 2$ rekonstruierten Brillouinzone (feine Linie). Der Vektor \vec{q}_{CDW} verbindet die primären Γ - und L -Hochsymmetriepunkte, und es kommt zu einer Wechselwirkung zwischen den elektronischen Zuständen dieser Hochsymmetriepunkte. Der Kreis und die Ellipsen deuten schematisch die Selen- bzw. Titan-Valenzbandzustände nahe dem Fermi-niveau an (nach [88]). (b) ARPES-Aufnahme der Änderungen in der elektronischen Struktur mit $h\nu = 119$ eV. Gezeigt ist die AL -Hochsymmetrierichtung für zwei verschiedene Temperaturen. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur erkennt man die parabelförmigen Se-4p-Bänder am A -Punkt und die Tasche der Ti-3d-Zustände am Fermi-niveau am L -Punkt (weiße Führungslinien). Unterhalb der Phasenübergangstemperatur kommt es zur Rückfaltung und Hybridisierung der beiden Bänder.

Phasenübergangstemperatur ist hierfür ein klares Anzeichen. In Folge dessen kommt es zu einer Hybridisierung zwischen den Se-4p- und den Ti-3d-Bändern und somit zu einem Absinken der Se-4p-Bänder und einer Vergrößerung der Energielücke auf $\Delta E \approx 100$ meV zwischen den beteiligten Bändern [84].

Absorption und Adsorption von Fremdatomen

Eine Möglichkeit die verschiedenen Phasen in TMDC zu beeinflussen, ist durch die Interkalation oder die Adsorption von Fremdatomen gegeben [27, 30, 68]. Bei der Adsorption lagern sich die Atome an der Oberfläche des Kristalls an und bilden dort mit steigender Konzentration und passenden Temperaturen selbst Monolagen bis hin zum Kristallwachstum. Bei der Interkalation werden Fremdatome in die Van-der-Waals-Lücken der Kristalle eingebaut. Abhängig vom Fremdatom kann es in beiden Fällen zur Elektronendotierung und damit zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration kommen [28]. Doch nicht immer führt dies zu einer besseren Leitfähigkeit oder gar zu metallischem Verhalten. Oft ist auch das genaue Gegenteil der Fall: So bildet zum Beispiel 1T-TaS₂ durch Interkalation von Rubidium eine weitere Ladungsordnung aus und vollzieht damit selbst bei Raumtemperatur einen MIT [29, 89]. Dies ist mit einem Blick auf die Kristallstruktur zu verstehen. Die überschüssigen Atome, wie im Beispiel die des Rubidiums, werden nicht in die Kristallstruktur eingebaut, sondern sammeln sich in den Van-der-Waals-Lücken zwischen den Schichten der TMDC an. Durch die Größe der Rubidiumatome kommt es zu einer Vergrößerung der Van-der-Waals-Lücke, was zu einer Abschwächung der Van-

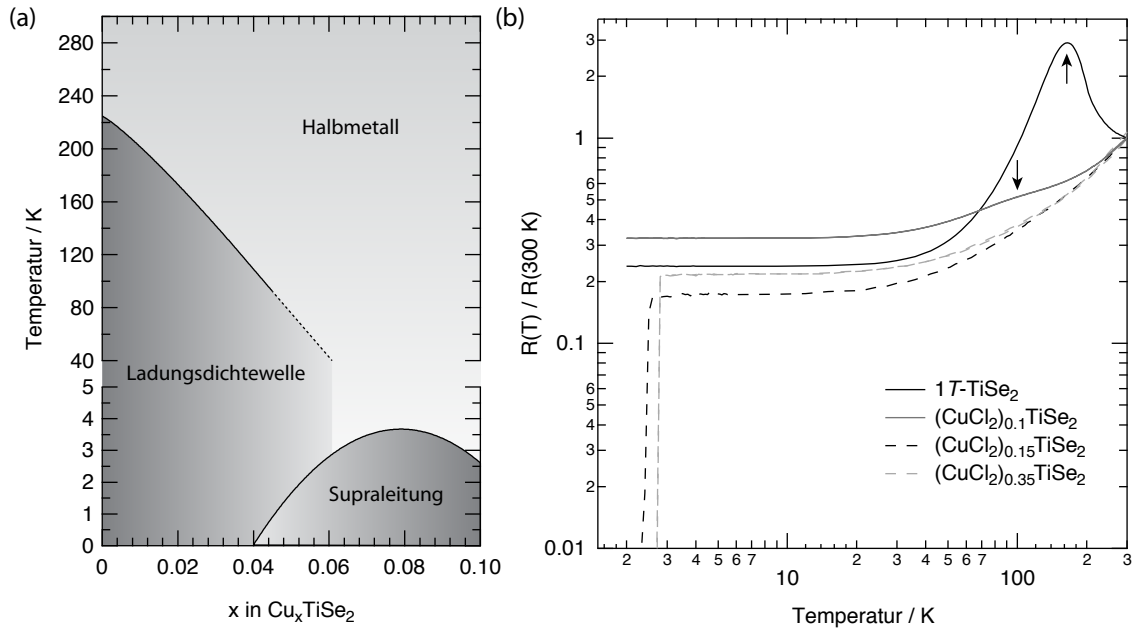


Abbildung 2.7: Kupfer-Dotierung von 1T-TiSe₂: (a) Phasendiagramm von Cu_xTiSe₂ mit dem Übergang zwischen CDW-Phase und SC bei tiefen Temperaturen. Bei Normalbedingungen zeigt der Kristall halbmetallisches Verhalten (nach [5]). (b) Elektrischer Widerstand verschiedener Kupfer-dotierter 1T-TiSe₂-Kristalle. Bei geringer Dotierung zeigt die Probe genau wie im undotierten Fall die Schulter, welche dem Übergang in die CDW-Phase zugeordnet wird (Pfeile). Lediglich sinkt die Übergangstemperatur in die CDW-Phase von $T \approx 200$ K auf $T \approx 100$ K ab. Bei höherer Dotierung zeigen die Kristalle rein metallisches Verhalten bis zu einem Übergang in die supraleitende Phase. Die Sprungtemperatur steigt mit zunehmendem Kupfergehalt an.

der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Dreierlagen und somit zu einer Verstärkung des zweidimensionalen Charakters des Kristalls führt [29]. Sowohl die Adsorption auf der Oberfläche als auch die Interkalation in die obersten Van-der-Waals-Lücken lässt sich im Experiment *in situ* durch Verdampfen von Alkalimetallen realisieren. Viele Experimente haben gezeigt, dass unterhalb einer Temperatur von $T_{\text{ad}} \approx 160$ K die Interkalation der Fremdatome verhindert wird, da ihre Mobilität an der Oberfläche stark eingeschränkt wird [90, 91]. Es kommt somit lediglich zur Adsorption und damit verbunden zum Ladungstransfer von Elektronen ohne Änderung der Gitterkonstanten des Wirtskristalls. In dieser Arbeit wurde eine *in-situ*-Adsorption von Kalium auf 1T-TiSe₂ bei $T \leq 100$ K durchgeführt. Wird der Kristall nach der Adsorption über die Temperatur T_{ad} erhitzt, so folgt eine nachträgliche Interkalation der zuvor adsorbierten Atome.

Cu_xTiSe₂

Im Folgenden soll nun betrachtet werden, wie das Material 1T-TiSe₂ auf eine Dotierung mit Kupferatomen reagiert [5, 92–94]. Den Kupferatomen ist es im Gegensatz zu Alkaliatomen nicht möglich, nachträglich zwischen die Schichten der TMDC zu interkalieren. Daher ist es notwendig, das Kupfer direkt in der Kristallzucht beizumengen. In Abbildung 2.7 (a) ist

das Phasendiagramm von Cu_xTiSe₂ in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungsgrad x gezeigt [5]. Es illustriert, dass die CDW mit zunehmender Dotierung immer stärker unterdrückt wird, was an der sinkenden Phasenübergangstemperatur zu erkennen ist. Ab einer Dotierung von $x = 0.06$ findet kein Übergang in eine CDW-Phase mehr statt. Hingegen zeigt sich das Auftreten einer supraleitenden Phase ab einer Dotierung von $x = 0.04$ mit einer maximalen Sprungtemperatur von $T_C = 4.2$ K bei $x = 0.08$. Ganz ähnlich verhält sich reines 1T-TiSe₂ unter hohem Druck [95]. Es zeigt sich ebenfalls ein Verschwinden der CDW und das Auftreten einer supraleitenden Phase. Lediglich die maximale Sprungtemperatur liegt mit $T_C = 1.8$ K deutlich niedriger.

Die beste Kristallqualität wurde in der eigenen Zucht unter Verwendung von Kupferchlorid anstelle von reinem Kupfer erzielt [96]. Dabei wird auf die Zugabe von Jod verzichtet, da das gelöste Chlor als Transportgas fungiert. Der elektrische Widerstand von reinem 1T-TiSe₂ und drei dotierten Kristallen ist in Abbildung 2.7 (b) gezeigt. Deutlich zu erkennen ist der Phasenübergang in die CDW-Phase im reinen 1T-TiSe₂ bei $T < 200$ K. Auch der niedrig-dotierte Kristall zeigt eine leichte Schulter bei $T < 100$ K (Pfeile). Die beiden höher-dotierten Kristalle hingegen zeigen durchweg metallisches Verhalten und einen Übergang zur SC bei $T_C = 2.6$ K beziehungsweise $T_C = 3.0$ K.

Durch die paarweise Bindung zweier Elektronen zu Cooper-Paaren mittels eines Phonons als Austauschteilchens kommt es zur Öffnung einer Energielücke an der Fermienergie in der Zustandsdichte des supraleitenden Materials. Die Energielücke der Größe 2Δ entspricht der Bindungsenergie der Cooper-Paare [97, 98]. Sie berechnet sich für $T = 0$ K zu

$$\Delta(0) = 2 \hbar \omega_D e^{-(N(0)V)^{-1}}, \quad (2.6)$$

wobei ω_D die Debye-Frequenz, $N(0)$ die Zustandsdichte an der Fermienergie und V das attraktive Potential zwischen den Elektronen beschreibt. Die kritische Temperatur zum Sprung in die supraleitende Phase berechnet sich nach BCS-Theorie durch

$$k_B T_C = 1.14 \omega_D e^{-(N(0)V)^{-1}}. \quad (2.7)$$

Damit lässt sich aus einer gemessenen Sprungtemperatur die Energielücke am Fermi-niveau durch

$$2\Delta(0) = 3.52 k_B T_C \quad (2.8)$$

berechnen. Für die beiden in Abbildung 2.7 (b) gezeigten supraleitenden Kristalle wäre dies $\Delta_{2.6} = 0.40$ meV und $\Delta_{3.0} = 0.45$ meV. Der experimentelle Zugang zum Ordnungsparameter Δ und zur Symmetrie der beteiligten Zustände der Fermifläche begünstigt eine einfache Klassifizierung von supraleitenden Materialien mittels Photoelektronenspektroskopie (PES¹²) [99–105]. So wurde im Rahmen von Vorarbeiten zu dieser Dissertation die Symmetrie und die Größe dieses Ordnungsparameters des SC-CDW Materials 2H-NbSe₂ untersucht [20].

In Kapitel 6 wird die *in-situ*-Dotierung von 1T-TiSe₂ mittels der Adsorption von Kalium-Atomen untersucht. Die Einflüsse auf die elektronische Struktur und die CDW werden aufgezeigt und mit den Eigenschaften von Cu_xTiSe₂ verglichen. Die im Rahmen der Studie gewonnenen Kenntnisse werden vor dem Hintergrund aktueller Fragestellungen rund um 1T-TiSe₂ unter Einbezug jüngerer Veröffentlichungen diskutiert.

¹²Photoelectron spectroscopy: Photoelektronenspektroskopie

Zusammenfassung

Dieses Kapitel hat die grundlegenden Eigenschaften der Materialien 1T-TaSe₂ und 1T-TiSe₂ eingeführt. Beide Materialien gehören zur Klasse der TMDC und weisen eine vergleichbare geometrische Struktur auf. Auch der Aufbau der elektronischen Struktur birgt gewisse Parallelen. So sind hauptsächlich die Bänder des Übergangsmetalls an der Ausbildung der Fermifläche beteiligt und damit bestimmend für die elektrische Leitfähigkeit. Hierin zeigen sich dann aber auch deutliche Unterschiede. Während 1T-TaSe₂ grundlegend metallisches Verhalten zeigt, ist die Leitfähigkeit von 1T-TiSe₂ geringer und weist halbmetallischen, oder halbleitenden Charakter auf.

Beide Systeme bilden eine CDW in Kombination mit einer PLD aus. Doch deren Ursachen und theoretischen Modellvorstellungen sind durchaus verschieden. Während in 1T-TaSe₂ die Wechselwirkungseffekte durch die Theorie der Peierls-Instabilität und einen möglichen auf die Oberfläche begrenzten Mott-Isolator erklärt werden, werden für 1T-TiSe₂ hauptsächlich die Modelle des exzitonischen Isolators und des Jahn-Teller-Effekts als Erklärung in Erwägung gezogen.

Darüber hinaus wurde die Dotierung von TMDC mit Fremdatomen, wie zum Beispiel Kupfer- oder Alkaliatomen, diskutiert. Entscheidenden Einfluss dabei hat die Temperatur des Materials, welche oberhalb von $T_{\text{ad}} \approx 160$ K zur Absorption von Alkaliatomen und damit zur Interkalation in die Van-der-Waals-Lücken der TMDC oder unterhalb zur Adsorption auf der Oberfläche des Materials führen.

Zum Schluss des Kapitels wurden die Änderungen in der Leitfähigkeit und in der elektronischen Struktur von 1T-TiSe₂ durch die Interkalation mit Kupferatomen vorgestellt. Ab einer gewissen Konzentration wird die Ausbildung einer CDW unterdrückt und die Ausbildung einer supraleitenden Phase bei tiefsten Temperaturen begünstigt. In den folgenden Kapiteln 4, 5 und 6 sollen die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert werden, welche viele Erkenntnisse über 1T-TaSe₂ bestätigen und das Gesamtbild vom kombinierten Peierls-Mott-Isolator verfeinern. Darüber hinaus wird der Einfluss von Elektronendotierung in 1T-TiSe₂ im Detail anhand einer *in-situ*-Studie untersucht.

3 Methoden und Techniken

Die Untersuchungsmethode der PES ist in den vergangenen Jahren zu einer der bedeutendsten Untersuchungstechniken der elektronischen Struktur in der Oberflächenphysik avanciert. Diese Entwicklung basiert vor allem auf dem technischen Fortschritt auf Seiten der Strahlungsquellen im Bereich der Synchrotronstrahlung und Laser und auf Seiten der Elektronenanalysatoren. Die Variabilität der Synchrotronstrahlung in Bezug auf Polarisation und Photonenenergie ermöglichen im Zusammenspiel mit dem immer weiter voranschreitenden Auflösungsvermögen der Spektrometer eine umfassende Analyse der elektronischen Struktur von Festkörpern und im Speziellen der obersten Atomlagen. Kapitel 3.1 widmet sich daher zunächst den Grundlagen der PES und im Detail der Interpretation der gemessenen Energie- und Winkelverteilung der Photoelektronen in Bezug auf die elektronische Bandstruktur.

In Kapitel 3.2 werden die Einflüsse von Vielteilchen-Effekten auf das Linienprofil in der Rumpfniveauspektroskopie betrachtet. Hierbei liegt das Augenmerk verschärft auf der Wechselwirkung der Photoelektronen mit den Valenzelektronen des Festkörpers, beziehungsweise insbesondere dessen Zustandsdichte.

Danach folgt in Abschnitt 3.3 eine Einführung in die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie, die sich in der technische Nutzbarkeit von Ultrakurzzeitlasern mit Pulslängen von wenigen Femtosekunden begründet. Diese Methode eignet sich, um Wechselwirkungseffekte in Festkörpern, wie zum Beispiel Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen, auf deren natürlichen Zeitskalen zu untersuchen. Dies wird anhand eines Beispiels zur ultraschnellen Dynamik in CDW-Systemen veranschaulicht.

Der bereits erwähnten technischen Entwicklung der Strahlungsquellen und Analysatoren wird in Kapitel 3.4 Rechnung getragen. Im Detail werden Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation, welche auf Undulatorstrahlung basieren, und eine Quelle basierend auf Hohe-Harmonischer-Erzeugung (HHG¹), welche die speziellen Anforderungen der trPES erfüllt, vorgestellt. Darüber hinaus stellt dieses Kapitel die technischen Aspekte des Halbkugelanalysators und des Flugzeitspektrometers vor.

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Methode der PES basiert auf dem lichtelektrischen Effekt, welcher zum ersten Mal von Heinrich Hertz und Wilhelm Hallwachs beobachtet wurde [106, 107]. Er beschreibt die Abnahme der elektrischen Ladung eines Metalls durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht. Dieser Effekt konnte von Albert Einstein nach Vorarbeit einiger Kollegen theoretisch erklärt werden, wofür er 1921 den Nobelpreis erhielt [108–110]. Bei der Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu$ durch einen Festkörper wird dessen Energie genutzt, um ein Elektron in einen energetisch höheren Zustand anzuheben. Liegt dieser Zustand

¹High-harmonic Generation: Hohe-Harmonische-Erzeugung

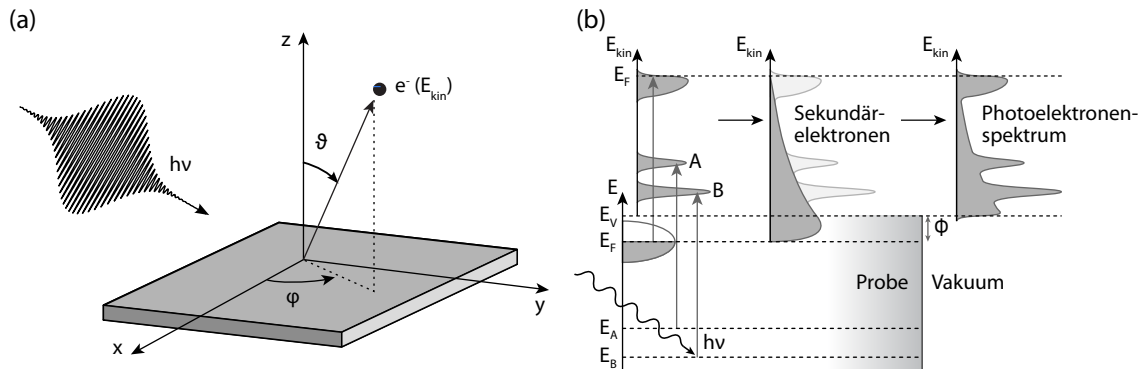


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses: Ein Photon trifft auf die Oberfläche eines Kristalls und überträgt dort seine Energie $h\nu$ an ein Elektron, welches diesen mit der Energie E_{kin} unter dem Winkel (φ, ϑ) verlässt. (b) Schematische Darstellung des 3-Stufen-Modells der Photoemission: 1. Durch Absorption eines Photons, dessen Energie $h\nu$ genügt, um die Austrittsarbeit Φ zu überwinden, wird ein Elektron des Kristalls angeregt. Gezeigt sind hier sowohl ein Übergang im Valenzband knapp unterhalb der Fermienergie E_F als auch zwei Übergänge von Rumpfniveauelektronen mit den Bindungsenergien E_A und E_B . 2. Durch eine begrenzte mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen entsteht durch Stoßprozesse mit weiteren Elektronen des Kristalls der Sekundärelektronenuntergrund. 3. Die Elektronen, deren kinetische Energie die der Vakuumenergie E_V übersteigt, sind in der Lage den Kristall zu verlassen (nach [115]).

oberhalb der Austrittsarbeit Φ des Kristalls, kann das Elektron den Kristall verlassen. Seine kinetische Energie berechnet sich demnach durch [110]

$$E_{\text{kin}} = h\nu - |E_B| - \Phi. \quad (3.1)$$

Hierbei stellt $|E_B|$ die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper dar. Da jede Atomsorte ihre ganz spezifische elektronische Struktur aufweist, lassen sich aus der Bindungsenergie der Elektronen verschiedene Informationen gewinnen, wie zum Beispiel die Zusammensetzung des Kristalls. Auch die chemische Umgebung des Wirtsatoms spiegelt sich durch eine Energieverschiebung in dessen Rumpfniveaus wieder, was eine andere kinetische Energie der Elektronen bei deren Anregung mit gleicher Photonenenergie zur Folge hat. Für diese Entdeckung erhielt Kai Siegbahn 1981 den Nobelpreis [111]. Während die stärker gebundenen Rumpfelektronen eine homogene Impulsverteilung aufweisen, gibt es in der Impulsverteilung der Valenzelektronen teils starke Anisotropien [112]. Diese spiegeln sich im Emissionswinkel (ϑ, φ) , unter dem das Elektron den Festkörper verlässt, wider. Daher werden in der modernen ARPES sowohl die kinetische Energie als auch die Emissionswinkel der Elektronen in Abhängigkeit der Anregungsenergie bestimmt [113]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.1 (a) zusammenfassend dargestellt. Eine detailliertere Übersicht der Entwicklung der PES findet sich in [114].

Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Das Drei-Stufen-Modell des Photoemissionsprozesses erklärt anschaulich die Abhängigkeit des Photostroms von der elektronischen Struktur der Probe [115, 116]. Hierbei bleiben

neben anderen Vereinfachungen zum Beispiel Vielteilcheneffekte unberücksichtigt. Das Modell stellt somit lediglich eine Näherung dar (siehe Abbildung 3.1 (b)). Es gliedert sich in folgende drei Schritte:

1. Anregung des Elektrons in der Probe
2. Transport des Elektrons zur Probenoberfläche
3. Brechung des Elektrons an der Oberfläche und Übergang ins Vakuum

Die ANREGUNG DES ELEKTRONS IN DER PROBE stellt den ersten Schritt dar. Hierbei interagiert die elektromagnetische Welle eines einfallenden Photons mit einem Elektron im Festkörper. In diesem Modell betrachtet man den Prozess der Interaktion mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie erster Ordnung. Der Hamilton Operator \hat{H} wird in einen ungestörten Anteil \hat{H}_0 und einen Wechselwirkungsanteil \hat{H}_{PE} aufgeteilt, wobei der Wechselwirkungsanteil als klein gegenüber dem ungestörten Teil angenommen wird. Es gilt dann im statischen Potential $V(\vec{r})$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{PE}} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \hat{V} - \frac{e_0}{2m_e c} (\hat{A}\hat{p} + \hat{p}\hat{A}) + \frac{e_0^2}{2m_e c^2} |\hat{A}|^2. \quad (3.2)$$

Aufgrund der geringen Intensität der einfallenden Strahlung lassen sich Multi-Photonen-Prozesse, welche durch den $|\hat{A}|^2$ -Term beschrieben werden, im Allgemeinen vernachlässigen. Des Weiteren sollen Feldverzerrungen an der Oberfläche des Kristalls hier nicht genauer betrachtet werden. Dadurch kann das Vektorpotential auf der Längenskala des angeregten Atoms vernachlässigt werden und es gilt $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Zusammenfassend lässt sich das Störpotential durch

$$\hat{H}_{\text{PE}} = -\frac{e_0}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (3.3)$$

nähern. Die Wahrscheinlichkeit $P_{i,f}$ des Übergangs von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ mit den jeweiligen Energien E_i und E_f lässt sich nun mit Fermis Goldener Regel beschreiben:

$$P_{i,f} = \frac{1}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_{\text{PE}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu), \quad (3.4)$$

wobei $\langle f | \hat{H}_{\text{PE}} | i \rangle = M(\vec{k})$ als Übergangsmatrixelement bezeichnet wird. Dieser Term enthält die Information über die Polarisierung der einfallenden elektromagnetischen Welle sowie den orbitalen Charakter des Anfangs- und Endzustandes. Neben der Energieerhaltung, welche durch die Deltafunktion sicher gestellt ist, muss auch die Impulserhaltung berücksichtigt werden, hierbei gilt

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}. \quad (3.5)$$

Der Impuls des Anfangszustandes \vec{k}_i und des Endzustandes \vec{k}_f sind bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G} identisch. Dies gilt für Photonenenergien, bei denen der Impuls des Photons vernachlässigt werden kann. Durch Summation über sämtliche Anfangszustände $|i\rangle$ und Endzustände $|f\rangle$ ergibt sich die Gesamtintensität der Photoanregung.

Als zweiter Schritt erfolgt der TRANSPORT DES ELEKTRONS ZUR OBERFLÄCHE des Kristalls. Die kleinen inelastischen mittleren freien Weglängen (IMFP²) der Elektronen in

²Inelastic mean free path: inelastische mittlere freie Weglänge

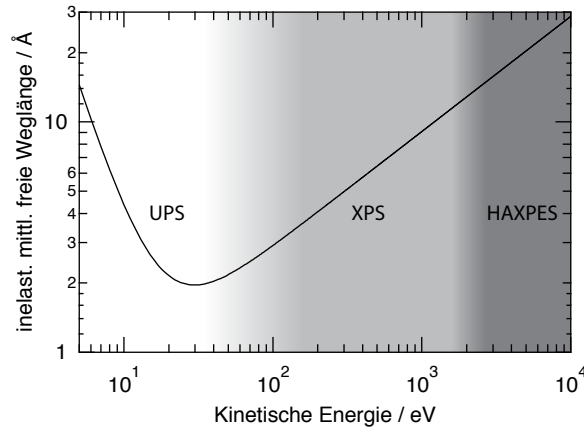


Abbildung 3.2: Universelle Kurve zur mittleren freien Weglänge von Elektronen in anorganischen Festkörpern. Es werden drei Bereiche der Photoemission (UPS, XPS und HAXPES) nach der Energie der anregenden Photonen und der daraus resultierenden maximalen kinetischen Energie der Elektronen unterschieden (nach [117]).

einem Festkörper sind durch verschiedene Streuprozesse, wie zum Beispiel der Streuung an Phononen, zu erklären. Auch eine Streuung an Elektronen anderer Atome im Kristallgitter und damit verbundener Elektron-Loch-Paarbildung ist denkbar. Diese Elektronen bilden einen mit abnehmender Energie exponentiell ansteigenden Untergrund, den sogenannten Sekundärelektronenuntergrund, wie in Abbildung 3.1 (b) gezeigt. Darüber hinaus können Satellitenstrukturen zum Beispiel durch definierte Plasmonenanregung entstehen, welche sich durch äquidistante Energieabstände gegenüber der Hauptspektrallinie erkennbar zeigen. In Abbildung 3.2 ist die IMFP der Elektronen in anorganischen Festkörpern dargestellt [117]. Die universelle Kurve kann mit einer empirischen Formel abgeschätzt werden [117]:

$$\lambda_{\text{IMFP}} = a^{-1} \left(\frac{2170}{E_{\text{kin}}^2} + 0,72 \sqrt{a E_{\text{kin}}} \right). \quad (3.6)$$

Dabei ergibt sich ein Minimum der IMFP bei einer kinetischen Energie von wenigen zehn Elektronenvolt. Bei niedrigeren Energien dominieren Elektron-Loch-Paarbildungen und Phononanregungen die Streuprozesse. Im Minimum der Kurve treten zusätzlich Plasmonenanregungen ein, welche typischerweise einen Energieverlust zwischen 10 eV und 30 eV darstellen. Bei höheren kinetischen Energien nimmt der Streuquerschnitt immer weiter ab, wodurch sich die ansteigenden IMFP erklären lassen [118]. Die geringen IMFP machen es unabdingbar, die PES im Ultrahochvakuum (UHV³) durchzuführen.

Die PES wird zum einen aufgrund der IMFP der Photoelektronen und zum anderen aufgrund der Wirkungsquerschnitte zwischen Photonen und Elektronen in drei Bereiche gegliedert. Im Bereich der niedrigen Anregungsenergien ($h\nu \lesssim 80$ eV) spricht man von der ultravioletten Photoelektronenspektroskopie (UPS⁴). Hier sind die Wirkungsquerschnitte mit dem Valenzband eines Festkörpers besonders groß, gleichzeitig ist dies der Bereich

³Ultrahigh vacuum: Ultrahochvakuum

⁴Ultraviolet photoelectron spectroscopy: ultraviolette Photoelektronenspektroskopie

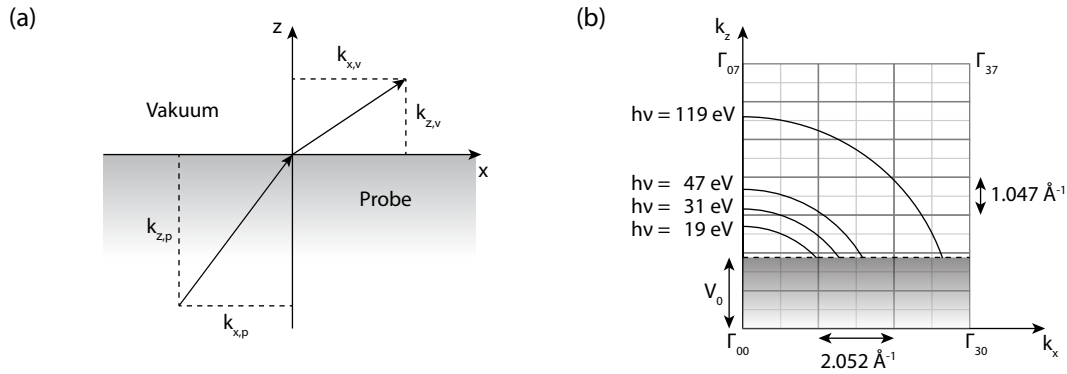


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung der Impulskomponenten des Photoelektrons: Beim Durchtritt durch die Oberfläche des Kristalls ändert sich der Impuls senkrecht zur Oberfläche aufgrund des Potentialsprungs an selbiger: $k_{z,p} \neq k_{z,v}$. Der parallele Impuls hingegen bleibt erhalten: $k_{x,p} = k_{x,v}$. (b) Schematische Darstellung zur Aufnahme von Fermiflächen mit ARPES am Beispiel der Γ MAL-Ebene von 1T-TiSe₂. Durch Änderung der Photonenenergie $h\nu$ wird die senkrechte Komponente des Impulsraumes zugänglich. Das innere Potential $V_0 = 14.8$ eV verhindert Übergänge im grau schattierten Bereich (nach [124]).

größter Oberflächensensitivität. Die Informationstiefe beschränkt sich auf einzelne Monolagen des Festkörpers. Bei mittleren Anregungsenergien ($80 \text{ eV} \lesssim h\nu \lesssim 2000 \text{ eV}$) spricht man von der XPS, welche hauptsächlich zur Rumpfniveauspektroskopie eingesetzt wird. Von Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES⁵) spricht man bei Anregungsenergien oberhalb von 2000 eV [119–121]. Hier nimmt die Informationstiefe der Photoelektronen erheblich zu und die Untersuchung von vergrabenen Schichten oder Grenzflächen wird möglich.

Die BRECHUNG DES ELEKTRONS AN DER OBERFLÄCHE UND DESSEN ÜBERGANG INS VAKUUM stellt den letzten Schritt des Drei-Stufen-Modells dar [122]. Übertrifft die Energie E_f des Endzustandes $|f\rangle$ die Austrittsarbeit Φ kann das Elektron den Kristall ins Vakuum verlassen. Der Wellenvektor des Elektrons wird dabei an der Potentialbarriere zwischen Festkörper und Vakuum gebrochen [123]. Aufgrund der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche, bleibt die Parallelkomponente des Wellenvektors $\vec{k}_{f,\parallel}$ erhalten (siehe Abbildung 3.3 (a)). Sie berechnet sich mit

$$\vec{k}_{f,\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \vartheta \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Die kinetische Energie E_{kin} und der Austrittswinkel (φ, ϑ) lassen sich mit modernen Spektrometern bestimmen, so dass die parallele Komponente der Banddispersion $E(k_{\parallel})$ leicht berechnet werden kann. Die senkrechte Komponente des Elektronenimpulses wird an der Oberfläche durch die gebrochene Symmetrie verändert. Unter der Annahme, dass es sich bei den Endzuständen $|f\rangle$ um Zustände freier Elektronen handelt, die lediglich um ein inneres Kristallpotential V_0 gegenüber den Endzuständen im Vakuum verschoben

⁵Hard X-ray-photoelectron spectroscopy: Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung

sind, lässt sich die senkrechte Komponente wie folgt berechnen:

$$|\vec{k}_{f,\perp}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \vartheta + V_0)}. \quad (3.8)$$

Das innere Potential V_0 kann durch Anpassung experimenteller Daten an theoretische Bandstrukturechnungen bestimmt werden. Hierzu wird der Photostrom bei senkrechter Emission in Abhängigkeit der anregenden Photonenenergie $h\nu$ aufgenommen. Durch auftretende Periodizitäten in der elektronischen Dispersion lassen sich Hochsymmetriepunkte der Brillouinzone bestimmen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.3 (b) exemplarisch für 1T-TiSe₂ dargestellt. Gezeigt ist die Γ MAL-Ebene der Brillouinzone und die Schnittkurven für verschiedene Photonenenergien.

Bisher wurde der Prozess der Photoemission im Einteilchenbild ohne Wechselwirkung der Elektronen untereinander betrachtet. In der vorliegenden Arbeit werden allerdings komplexe Systeme mit sowohl teils starker Elektron-Elektron- als auch teils starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung untersucht. Daher soll im Folgenden ein immer noch stark vereinfachtes Modell zur Interpretation des Photostroms vorgestellt werden, dass nun allerdings die oben angesprochenen Wechselwirkungen berücksichtigt. Der Photostrom $I(\vec{k}, E)$ als Produkt der Spektralfunktion $A(\vec{k}, E)$, der Fermiverteilung $f(E)$ und dem Betragsquadrat des Matrixelements $M(\vec{k})$ ausgedrückt werden [115]:

$$I(\vec{k}, E) \propto |M(\vec{k})|^2 A(\vec{k}, E) f(E). \quad (3.9)$$

In dieser Darstellung werden weiterhin die inelastische Streuung der Photoelektronen im Kristall und die endliche Lebensdauer der Photoelektronen vernachlässigt. Darüber hinaus wird angenommen, dass der Photoemissionsprozess unendlich schnell abläuft (*sudden-approximation*). Die Spektralfunktion wird in diesem Modell über die Einteilchen-Greensfunktion $G(\vec{k}, E)$ ausgedrückt

$$A(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{k}, E). \quad (3.10)$$

Die Einteilchen-Greensfunktion ist eine komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude und beschreibt in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron der Energie E bezogen auf die Fermienergie E_F mit dem Impuls \vec{k} aus dem wechselwirkenden Vielteilchensystem entfernt werden kann. Im Spezialfall des wechselwirkungsfreien Systems reduziert sich die Greensche Funktion auf

$$G^0(\vec{k}, E) = (E - E_k - i\delta(E - E_k))^{-1}. \quad (3.11)$$

Hierbei beschreibt E_k die Einteilchenenergie in Abhängigkeit des Impulses \vec{k} . Die Spektralfunktion reduziert sich somit auf $A(\vec{k}, E) = \delta(E - E_k)$ und stellt den Bezug zum zuvor vorgestellten wechselwirkungsfreien Bild des Photoemissionprozesses her. Im Wechselwirkungsfall muss eine Energierenormierung der Einteilchenenergie und eine endliche Lebensdauer der Zustände berücksichtigt werden. Diese Effekte werden durch die komplexe Selbstenergie $\Sigma(\vec{k}, E)$ in der Einteilchen-Greensfunktion ausgedrückt:

$$G^0(\vec{k}, E) = (E - E_k - \Sigma(\vec{k}, E))^{-1}. \quad (3.12)$$

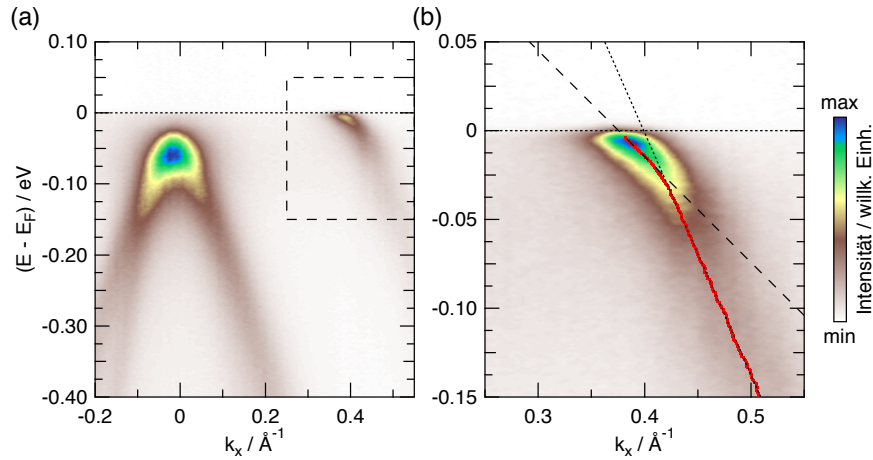


Abbildung 3.4: (a) ARPES-Aufnahme von 1T-VSe₂ in $\overline{\Gamma M}$ -Hochsymmetrierichtung. Zu erkennen sind die Se-3p-Bänder in der Brillouinzone Mitte und ein V-3d-Band bei $k_x \approx 0.4$ ($1/\text{\AA}$). Der markierte Ausschnitt ist in (b) vergrößert dargestellt. Die rote Kurve zeigt die Lorentzposition einer Anpassungskurve an und die beiden Gerade geben die unterschiedliche Steigung der Banddispersion wieder. Der Schnittpunkt liegt bei $E - E_F = -25$ meV ($h\nu = 41$ eV, $T = 1$ K).

Die Spektralfunktion ergibt sich somit zu

$$A(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E)}{(E - E_k - \text{Re} \Sigma(\vec{k}, E))^2 + (\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E))^2}. \quad (3.13)$$

Sie erhält somit die Form eines Lorentzprofils mit der Breite $\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E)$, welche sich als Inverse Lebensdauer $\tau = \hbar (\text{Im} \Sigma(\vec{k}, E))^{-1}$ des Einteilchenzustandes interpretieren lässt, und der energetischen Position $E_k = E - \text{Re} \Sigma(\vec{k}, E)$.

Der experimentelle Zugang zur Selbstenergie mittels ARPES ist damit offensichtlich. In Abbildung 3.4 ist eine ARPES-Aufnahme von 1T-VSe₂ mit hoher Energieauflösung gezeigt. Neben den Se-3p-Bänder in der Brillouinzone Mitte ist vor allem bei $k_x \approx 0.4$ ($1/\text{\AA}$) das V-3d-Band, welches die Fermienergie schneidet, zu erkennen. In Abbildung 3.4 (b) ist dessen Verlauf vergrößert dargestellt und die Banddispersion analysiert. Eine Lorentzfunktion mit einem konstanten Untergrund wurde zur Anpassung an die Impulsverteilungskurven (MDC⁶) genutzt und deren Position ist durch eine rote Kurve in der Grafik dargestellt. Es zeigt sich eine markante Abweichung von der linearen Banddispersion, ein sogenannter „Phonon-Kink“, welcher durch die Darstellung mit Hilfe der zwei Geraden hervorgehoben wird. Deren Schnittpunkt bei $E - E_F = -25$ meV deutet auf die Wechselwirkung der Elektronen mit einem Phonon dieser Energie hin.

Es wurde gezeigt, dass durch die Messung des winkel- und energieabhängigen Photostroms $I_P(h\nu, E_{\text{kin}}, \vartheta, \varphi) = I(\vec{k}, E)$ die gesamte Bandstruktur $E(\vec{k})$ bestimmt werden kann. Ebenso sind die Lebensdauer über die spektrale Breite und die Energienormierung des Vielteilchensystems zugänglich. Über diese lassen sich mit Hilfe von Formel 3.13 Rückschlüsse auf die Selbstenergie des Vielteilchensystems ziehen. Die Intensitätsverteilung wird dabei unter anderem durch die Übergangswahrscheinlichkeit von den beteiligten

⁶Momentum distribution curve: Impulsverteilungskurve

Anfangs- $|i\rangle$ in die beteiligten Endzustände $|f\rangle$, sowie deren Orbitalcharakter und der Polarisation des einfallenden Photons bestimmt. Diese Einflüsse sind im Übergangsmatrixelement (Formel 3.4) zusammengefasst. Mit Hilfe der Formeln 3.7 und 3.8 lässt sich die gemessene Winkelverteilung in eine Impulsverteilung transformieren.

Bisher wurde angenommen, dass das zurückbleibende Photoloch keinen Einfluss auf die gemessene elektronische Struktur hat (Kopmans-Theorem) [125]. Im Folgenden soll nun dieser Einfluss genauer betrachtet werden und die Auswirkung auf die Profilform in der Rumpfniveauspektroskopie aufgezeigt werden.

3.2 Linienformanalyse in der Rumpfniveauspektroskopie

In der Rumpfniveauspektroskopie oder auch XPS werden Photonenenergien von einigen hundert Elektronenvolt genutzt, um stärker gebundene Elektronen eines Festkörpers anzuregen. Im Einteilchenbild lässt sich von der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen auf deren vorherige Bindungsenergie $|E_B|$, wie eingangs in Formel 3.1 gezeigt, mit Hilfe der Photonenenergie $h\nu$ und der Austrittsarbeit Φ zurückschließen. Gerade bei den auftretenden, durchaus hohen kinetischen Energien der Photoelektronen bei der XPS ist die Annahme unzutreffend, dass das Atom genügend Zeit zu relaxieren hat, der Prozess der Photoemission ist also nicht adiabatisch. Das Gegenteil ist der Fall, die Austrittzeiten eines Photoelektrons betragen nur wenige Attosekunden, was dem Atom nicht genügend Zeit zur Relaxation gibt [126]. Das Atom bleibt in einem angeregten Zustand zurück und die Energieerhaltung fordert daher, dass die kinetische Energie des Elektrons niedriger ausfällt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.5 (a) schematisch dargestellt. Die kinetische Energie des Elektrons berechnet sich daher aus der Energie des Anfangszustandes des (N+1)-Elektronensystems E_i^{N+1} und der Energie des Endzustandes des N-Elektronensystems E_f^N , es gilt:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \left(E_f^N - E_i^{N+1} \right) - \Phi. \quad (3.14)$$

Dabei entspräche der Term $E_f^N - E_i^{N+1}$ der Bindungsenergie E_B lediglich dann, wenn der Prozess der Photoemission unendlich langsam ablaufen würde, was eine unzutreffende Annahme in der XPS ist.

Hier soll im Folgenden davon ausgegangen werden, dass sich das System vor Auftreten des Photons in einem nicht angeregten Zustand befindet, der Anfangszustand mit der Energie E_i^{N+1} also ein Grundzustand ist. Hingegen sind für den angeregten Endzustand mit der Energie E_f^N viele verschiedene Anregungszustände denkbar. Die kinetische Energie des Photoelektrons weist also eine Energieverteilung auf. Zum einen sind diskrete Energieübergänge, wie zum Beispiel bei der Anregung von Plasmonen denkbar. Diese äußern sich als Satellitenstrukturen im Energiespektrum und erscheinen bei höheren Bindungsenergien [127–129]. Darüber hinaus sind aber auch gerade bei metallischen Festkörpern Anregungen im Kontinuum des Valenzbandes denkbar, wie in Abbildung 3.5 (a) angedeutet. Dies führt dann zu einer Asymmetrie der Linienform hin zu höheren Bindungsenergien und ist exemplarisch in Abbildung 3.5 (b) abgebildet [130–132]. Dargestellt sind die Rumpfniveaus der Se-3*d*- und der Ta-4*f*-Elektronen in 1T-TaSe₂, welche bei einer Temperatur von $T = 32$ K mit einer Photonenenergie von $h\nu = 350$ eV aufgenommen

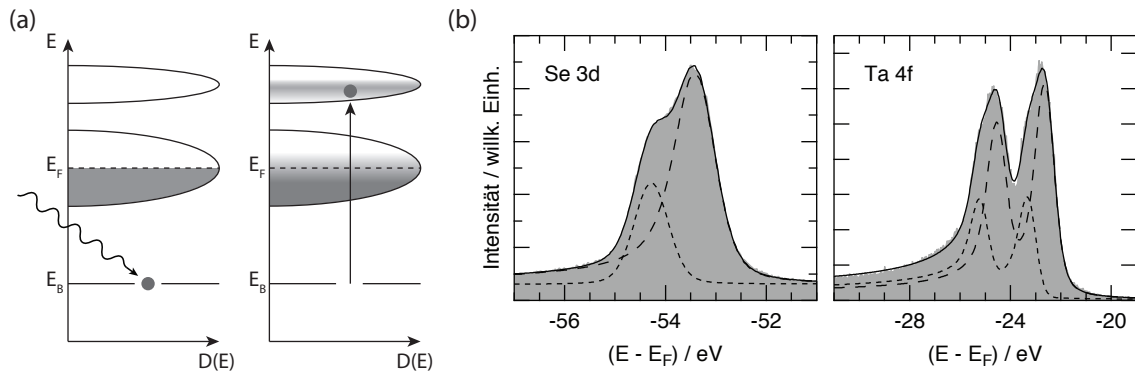


Abbildung 3.5: (a) Schematische Darstellung der Anregung eines Rumpfniveauelektrons. Das Photoelektron bildet einen angeregten Zustand ab (*sudden approximation*). Es kommt zu einer Verbreiterung des energetischen Niveaus des Endzustandes. Dies spiegelt sich in einer Asymmetrie der Linienform zu höheren Bindungsenergien wieder. (b) Die Linienform der Se-3d- und Ta-4f-Rumpfniveaus in 1T-TaSe₂ lassen den unterschiedlichen Beitrag der Valenzelektronen zur Leitfähigkeit erkennen. Während die Linienform der CDW-aufgespaltenen Ta-4f-Rumpfniveaus eine stärkere Asymmetrie aufweisen, zeigen die beiden Komponenten der Se-3d-Rumpfniveaus eine weniger ausgeprägte Asymmetrie ($T = 35$ K, $h\nu = 350$ eV).

wurden. Klar zu erkennen sind die Unterschiede in der Asymmetrie der Linienform, welche sich durch den unterschiedlichen Beitrag der Valenzelektronen zur Leitfähigkeit des Materials ergeben. Diese wird hauptsächlich durch die Ta-5d-Elektronen verursacht, deren Bänder nicht voll besetzt sind und demnach die Fermienergie schneiden. Die Bänder der Se-4p-Elektronen sind voll besetzt und liegen unterhalb der Fermienergie. Daher ist eine Anregung in unbesetzte Zustände durch intra-atomare Übergänge im Tantal wesentlich einfacher möglich und dessen spektrale Profilform weist eine stärkere Asymmetrie auf.

In Kapitel 5 wird ein mathematisches Modell zur theoretischen Beschreibung der Einflüsse der Zustandsdichte und der daraus zu berechnenden kombinierten Zustandsdichte (JDOS⁷) auf die Linienform in der XPS vorgestellt [68, 133]. Mit Hilfe dieses Modells folgt des Weiteren in Kapitel 5 eine Analyse der Ta-4f-Rumpfniveaus des Materials 1T-TaSe₂ in Abhängigkeit der Ausdringtiefe der Elektronen.

Im Folgenden soll nun die Methodik der trPES vorgestellt werden und abschließend der Fokus auf einige experimentelle Aspekte der PES gelenkt werden, da gerade die technischen Fortschritte der letzten Jahre die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse ermöglicht haben.

3.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Das Teilgebiet der trPES eröffnet weitreichende Möglichkeiten zur Untersuchung von Festkörpern [134–136]. Das Prinzip basiert darauf, den Festkörper in einen angeregten Zustand zu versetzen und dessen Relaxationsprozess in den Grundzustand zu beobachten. So lassen sich zum Beispiel Wechselwirkungen zwischen dem elektronischen und phononischen System des Festkörpers oder auch dessen Spins und die damit verbundene

⁷Joint density of states: kombinierte Zustandsdichte

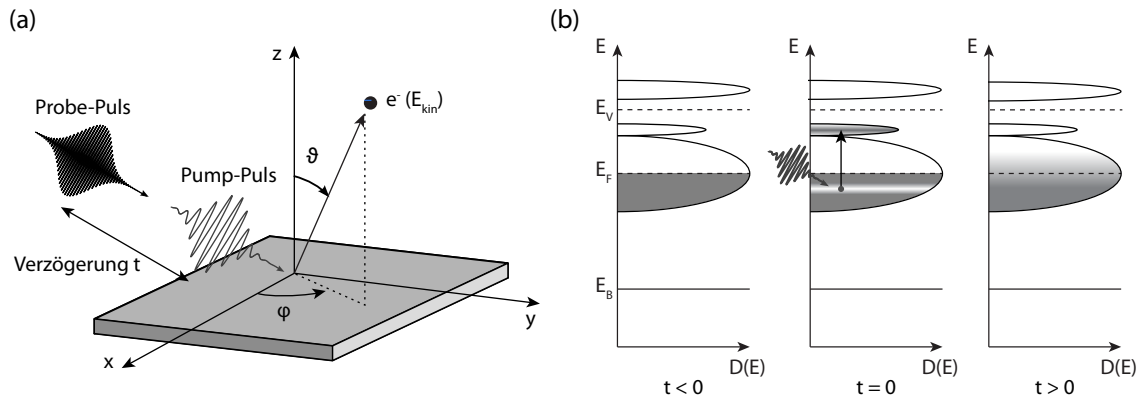


Abbildung 3.6: (a) Schematische Darstellung des Pump-Probe-Prinzips der trPES. Der Probe-Puls trifft nach einer Verzögerung t gegenüber dem Pump-Puls mit niederenergetischen Photonen auf die Probe. (b) Der Pump-Puls trifft zum Zeitpunkt $t = 0$ auf die Probe und regt das elektronische System der Probe an. Je nach Verzögerung bildet der Probe-Puls die ungestörte ($t < 0$), die in Anregung befindliche ($t = 0$) oder die angeregte ($t > 0$) elektronische Struktur ab. Durch Variation der Verzögerung lässt sich der Prozess von der Anregung bis zu deren Abklingen untersuchen.

magnetische Ordnung untersuchen [135, 137, 138]. Im Folgenden wird das Prinzip der Pump-Probe-Methode zur technischen Realisierung von trPES vorgestellt. Ganz gezielt wird aufgezeigt, welche Bedingungen hierbei an die Lichtquelle gestellt werden.

Pump-Probe-Methode

Bei der Pump-Probe-Methode der trPES kommen zwei Lichtpulse mit einem definierten zeitlichen Abstand (Verzögerung) zum Einsatz. Die Methode ist zusammenfassend in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Pump-Puls wird genutzt, um den Festkörper in einen angeregten Zustand zu versetzen. Hierfür nutzt man Photonenenergien, die niedriger als die Austrittsarbeit sind, typischerweise im kurzwelligen infraroten (NIR⁸) oder sichtbaren Spektrum. Die elektromagnetische Welle des Pump-Pulses koppelt dabei direkt an das Elektronensystem des Festkörpers und überträgt ihre Energie. Es kommt zur Anregung von Elektronen in unbesetzte Zustände und anschließend zur Relaxation dieser angeregten Elektronen. Hierbei wird die zugeführte Energie über verschiedene Wechselwirkungskanäle abgegeben. Denkbar sind zum Beispiel die Anregungen von Phononen.

Der Probe-Puls hat eine Photonenenergie, die ausreichend ist, um Elektronen aus dem Festkörper auszulösen. Je nach zeitlicher Verzögerung zwischen den Pulsen wird dabei die ungestörte ($t < 0$), die in Anregung befindliche ($t = 0$) oder die angeregte ($t > 0$) elektronische Struktur abgebildet, siehe Abbildung 3.6 (b). Durch Veränderung der zeitlichen Verzögerung zwischen den beiden Pulsen lässt sich jeder Zwischenzustand abbilden.

Aus der Konzeption der Pump-Probe-Methode sind einige Aspekte der Anforderungen an die Lichtquelle direkt ersichtlich. Es muss sich sowohl bei der Quelle des Pump- als

⁸Near infrared: kurzwelliges Infrarot

auch des Probe-Pulses um eine gepulste Quelle handeln. Da die Intensität eines Pulses in der Regel nicht ausreicht, um die elektronische Struktur mit genügender Intensität abzubilden, ohne hierbei starke Raumladungseffekte hervorzurufen, sind mehrere aufeinanderfolgende Probe-Pulse bei einer festen Verzögerung nötig, um ein Spektrum aufzunehmen [139–146]. Die Repetitionsrate sollte dabei möglichst hoch gewählt werden, um die Aufnahmedauer zu verkürzen. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass der Festkörper genügend Zeit hat, um zwischen zwei Pump-Pulsen vollständig zu relaxieren. Ansonsten wäre der Energieeintrag in den Festkörper kumulativ und würde zu dessen Zerstörung führen.

Die Anforderung an die Pulsdauer ergibt sich aus den Prozessen, die mit trPES untersucht werden sollen. Es ist ersichtlich, dass die zeitliche Länge der beiden Pulse begrenzend ist für die zeitliche Auflösung des Experimentes. Sollen nun zum Beispiel Phononenanregungen, mit typischen Schwingungsdauern von einigen 100 fs [135], oder Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, welche typischer Weise auf Zeitskalen von wenigen 10 fs ablaufen [137], untersucht werden, müssen die Pulsdauern entsprechend kürzer gewählt werden. Auch Experimente zur Bewegung von Elektronen in Festkörpern sind denkbar, erfordern allerdings Zeitaufösungen von einigen Attosekunden [147]. Aufgrund der Unschärferelation $\Delta t \Delta E \geq \hbar$ wird direkt ersichtlich, dass die Energie- und Zeitauflösung des Experiments verknüpft sind. Dementsprechend sollte die Pulslänge nur eben so kurz gewählt werden, wie sie zum Abtasten des Prozesses nötig ist. Am Rande sei angemerkt, dass auch die zeitliche Verzögerung mit einer entsprechenden Genauigkeit bestimmbar sein muss.

Ein weiterer Aspekt betrifft die Synchronisation der beiden Pulse. Die zeitliche Schwankung (engl. *Jitter*) der beiden Pulse kann zusätzlich die Zeitauflösung des Experiments beeinflussen. Dieses Problem kann am elegantesten umgangen werden, wenn beide Pulse der gleichen Quelle entstammen. Eine solche Quelle, basierend auf HHG, soll im letzten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt werden. Zunächst soll jedoch anhand eines eindrucksvollen Beispiels die Anwendbarkeit dieser Methode auf komplexe Systeme mit verschiedenen Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungseffekten demonstriert werden.

Nicht-Gleichgewichtsdynamik von Ladungsdichtewelle-Systemen

In Kapitel 2 wurden drei MIT (der Mott-Isolator, die Peierls-Instabilität und der Exzitoni-sche Isolator) in Festkörpern vorgestellt, die zur Ausprägung einer CDW und der Öffnung von Energielücken am Fermi-niveau (Δ_{Mott} , Δ_{CDW}) führen. Die statische PES (siehe Kapitel 3.1) ist in der Lage, diese Energielücken in Größe und Ausprägung im Impulsraum zu untersuchen, kann allerdings die Ursache des Phasenübergangs nur indirekt ergründen. Die komplementäre Technik der statischen Röntgenstreuung kann zur Untersuchung der PLD genutzt werden, aber auch mit ihr lässt sich deren Ursprung nur indirekt klären [36, 148].

An dieser Stelle setzt die Untersuchung der Nicht-Gleichgewichtsdynamik mit Hilfe von trPES an. Im Rahmen von Vorarbeiten zu dieser Dissertation wurde dieses Konzept an unterschiedlichen Materialien erprobt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Abbildung 3.7 dargestellt [88].

Die Grafik zeigt die unterschiedliche zeitliche Reaktion der Materialien auf einen intensiven und ultrakurzen NIR-Laserpuls. In jedem Fall führt die Anregung des elek-

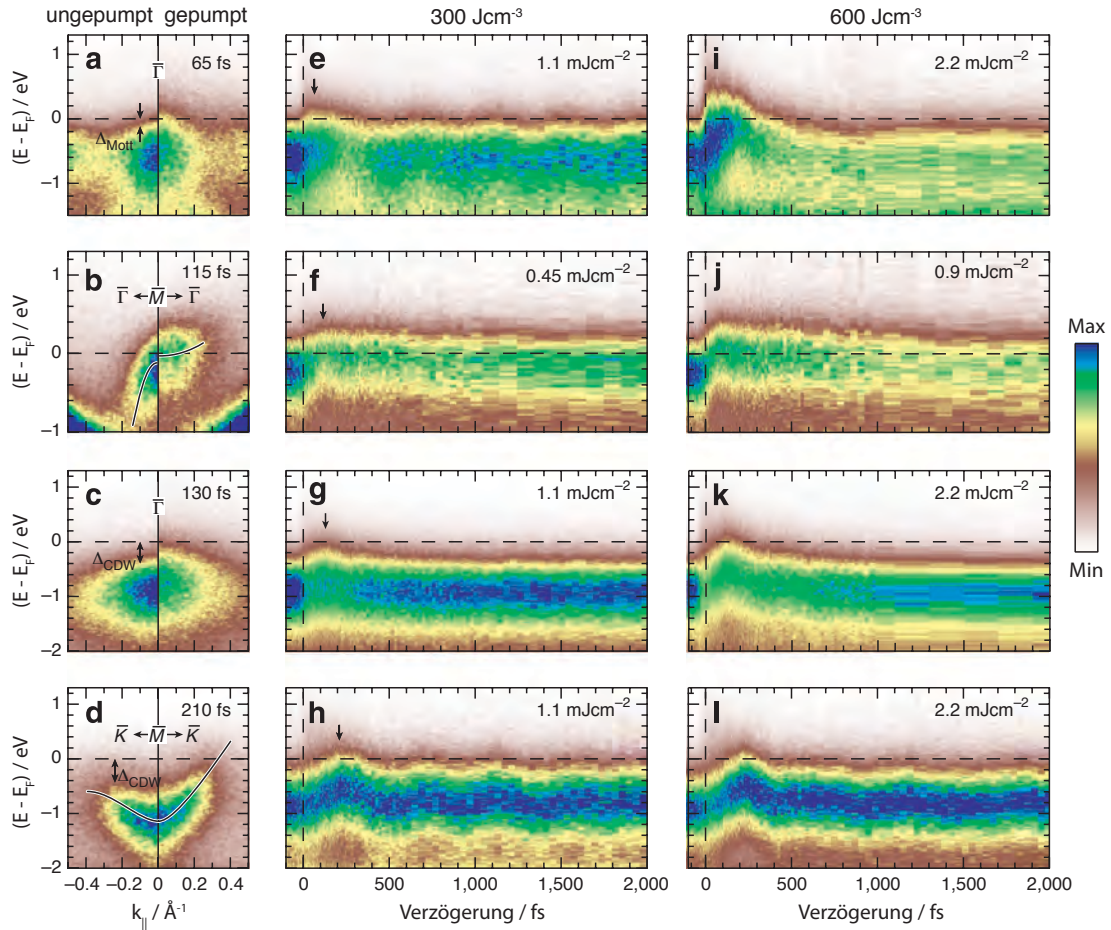


Abbildung 3.7: (Nach [88], reproduced by permission of Nature Publishing Group): Zeitaufgelöste Abbildung der elektronischen Struktur von CDW-Systemen im Impulsraum: (a - d) ARPES-Aufnahmen vor und nach dem Auftreffen eines ultrakurzen NIR-Laserpulses (a) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von $1T\text{-TaS}_2$, (b) am \bar{M} -Punkt von $1T\text{-TiSe}_2$, (c) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von $\text{Rb:}1T\text{-TaS}_2$ und (d) am \bar{M} -Punkt von $1T\text{-TaS}_2$ (absorbierte Energiedichte: 300 Jcm^{-3} , Gleichgewichtstemperatur: 110 K). (e-l) Zeitabhängige ARPES-Spektren an den jeweiligen Hochsymmetriepunkten (a - d) für verschiedene absorbierte Energiedichten von (e - h) 300 Jcm^{-3} und (i - l) 600 Jcm^{-3} . Das jeweilige Impulsraumintervall, über das für die Energieverteilungskurven (EDC) integriert wurde, beträgt (e - g, i - k) $[0, 0.1] \text{ \AA}^{-1}$ und (h, l) $[0.2, 0.3] \text{ \AA}^{-1}$.

tronischen Systems zur Schließung der Energielücke und somit zur Induzierung eines MIT. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Übergang vollzogen wird, hängt nun aber stark an der zugrundeliegenden Wechselwirkung ab, welche zur Entstehung der isolierenden Phase führte. In $1T\text{-TaS}_2$ (Abbildung 3.7 (a, e, i)) zum Beispiel zeigt sich eine instantane Reaktion innerhalb der Zeitauflösung von $\Delta\tau \approx 30\text{fs}$, was den Rückschluss auf reine Elektron-Elektron-Wechselwirkung und damit auf einen Mott-Isolator zulässt. $1T\text{-TiSe}_2$ (Abbildung 3.7 (b, f, j)) hingegen zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte. Bei höheren Dichten reagiert das System zunehmend schneller bis hin zur Begrenzung durch die Zeitauflösung. Dies lässt darauf schließen, dass eine anwachsende Abschirmung durch eine zunehmende Anzahl von angeregten Elektronen den Phasenübergang induziert. Dies deutet auf einen Exzitonischen Isolator hin.

Im Gegensatz dazu zeigt durch Rubidium dotiertes $1T\text{-TaS}_2$ (Abbildung 3.7 (c, g, k)) eine langsamere zeitliche Reaktion auf den anregenden Laserpuls. Die Schließung der Energielücke erfolgt unabhängig von der Anregungsdichte auf einer Zeitskala von wenigen 100 Femtosekunden und kann mit der Anregungsfrequenz eines kohärenten Phonons in Verbindung gebracht werden. Dies deutet auf eine Peierls-Instabilität und die zugrunde liegende Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Ursache der isolierenden Phase hin. Die Auswirkung eines kohärenten Phonons wird am M-Punkt der Brillouinzone von reinem $1T\text{-TaS}_2$ (Abbildung 3.7 (d, h, l)) noch deutlicher. Auch hier lässt sich eine Peierls-Instabilität als Ursache der Energielücke ausmachen und eine nachfolgende Oszillation mit der Frequenz des kohärenten Phonons direkt in der elektronischen Struktur beobachten.

Diese Studie zeigt eindrucksvoll, wie sich die Energielücken, wie sie bei CDW-Systemen entstehen, aufgrund ihrer zeitlichen Antwort auf einen ultrakurzen Laserpuls charakterisieren und einordnen lassen.

3.4 Experimentelle Aspekte

Die Etablierung der PES als eines der Standbeine der Oberflächenanalyse der besetzten elektronischen Struktur von Festkörpern, aber auch von Molekülen und von Gasen basiert vor allem auf der rasanten technischen Entwicklung auf Seiten der Strahlungsquellen und Elektronenanalysatoren. Das Kapitel beginnt mit einem Abschnitt über die Entwicklung der Elektronenanalysatoren. Der Fokus soll hier auf der Funktionsweise moderner Halbkugelanalysatoren und deren Vergleich mit aktuellen Flugzeitanalysatoren liegen. Die Fortschritte der Strahlungseigenschaften von Synchrotronstrahlungsquellen sind dabei vor allem auf die Entwicklung von Undulatoren zurückzuführen. Deren Eigenschaften sollen im Abschnitt Synchrotronstrahlung dieses Unterkapitels näher beleuchtet werden. Die Entwicklung der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wäre ebenfalls ohne den technischen Fortschritt in diesem Fall auf Seiten der Ultrakurzzeitlaser oder der Freielektronen-Laser unmöglich gewesen. In diesem Kapitel wird repräsentativ die HHG mittels Ultrakurzzeitlaser vorgestellt.

Elektronenanalysatoren

Der technische Fortschritt bei der Entwicklung von Elektronenanalysatoren hat wesentlich zur Etablierung der PES als Standbein der Oberflächenanalyse beigetragen [149]. Aktuelle,

kommerziell erhältliche Analysatoren zeichnen sich durch eine hohe Genauigkeit in der Energie- und Winkeldetektion aus. Im Folgenden sollen zwei Konzepte der Energiedetektion der Elektronen vorgestellt werden. Das erste Konzept basiert auf der Ablenkung von Elektronen in elektrostatischen Feldern und das zweite auf der Analyse der Flugzeit der Elektronen [150].

Ersteres Konzept wird in Zylinder-, Toroid- und Halbkugelanalysatoren genutzt. Das Elektron wird in einem elektrostatischen Potential durch seine Ladung auf eine Kurvenbahn gezwungen. Der Kurvenradius ist dabei von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig und ermöglicht somit eine energetische Selektion der Elektronen. Im Speziellen soll nun der Halbkugelanalysator betrachtet werden, da dies derzeit der meist genutzte Analysatortyp ist. Exemplarisch ist ein solcher Analysator in Abbildung 3.8 (a) abgebildet. Die innere und äußere Halbkugel, zwischen denen ein radiales elektrisches Feld anliegt, sind zu erkennen. Die Potentiale werden so gewählt, dass Elektronen mit einer bestimmten Passenergie E_{pass} den Analysator auf dem Sollbahnradius R_0 durchqueren. Langsamere und schnellere Elektronen weichen von diesem Radius ab, was durch eine hellere, bzw. dunklere Farbgebung in der Abbildung 3.8 (a) dargestellt ist. Die energetische Auflösung des Analysators lässt sich mit

$$\Delta E = E_{\text{pass}} \left(\frac{s_1 + s_2}{4R_0} + \alpha_{\text{max}}^2 \right) \quad (3.15)$$

abschätzen [151]. Die Größen s_1 und s_2 bezeichnen dabei die Breite des Eintritt- und Austrittspaltes und α_{max} den Akzeptanzwinkel des Analysators. Damit die Energieauflösung unabhängig von der kinetischen Energie der Elektron ist, werden die Elektronen vor Eintritt in die Halbkugel durch elektrostatische Potentiale retardiert, siehe Abbildung 3.8 (a). Das Linsensystem, welches sich vor der Halbkugel befindet, hat die Aufgabe der Winkelabbildung der Elektronen, indem die verschiedenen Austrittswinkel, welche in der Grafik farblich unterschiedlich dargestellt sind, auf den Eintrittsspalt abgebildet werden. Somit ist nach dem Durchlaufen der Halbkugel mittels eines 2D-Detektors die Abbildung der Elektronen in Abhängigkeit von ihrem Austrittswinkel und ihrer kinetischen Energie möglich. Gängige Analysatoren erreichen heutzutage Energieauflösungen von $E/\Delta E = 8000$, hiermit sind Auflösungen bei niedrigen Passenergien von wenigen Milli-elektronenvolt und Winkelauflösungen von einem zehntel Grad möglich. Zur Detektion werden heutzutage meist Vielkanalplatten (MCP⁹) zur Verstärkung des Elektronensignals eingesetzt [152]. Die Elektronenwolke trifft nach Durchlaufen der MCP auf ein Phosphorbeschichtetes Vakuumfenster. Das Fluoreszieren des Phosphors wird von außen mit einer CCD-Kamera abgebildet. Durch die feinkörnige Struktur der MCP mit einer Kanalbreite von wenigen Mikrometern lässt sich die Austrittspaltbreite s_2 in der Gleichung 3.15 vernachlässigen.

In Abbildung 3.8 (b) ist ein typisches Detektorbild eines Halbkugelanalysators am Beispiel der elektronischen Struktur von K:1T-TiSe₂ gezeigt. Es sind insgesamt drei Elektronenparabeln zu erkennen. Aufgrund der gewählten Photonenenergie von $h\nu = 31$ eV schneidet die obere nach oben geöffnete Parabel bei $E_{\text{kin}} = 26.7$ eV die Fermienergie. Oberhalb dieser Energie sind die elektronischen Zustände unbesetzt und es werden daher keine Elektronen detektiert.

⁹Multi-channel plate: Vielkanalplatte

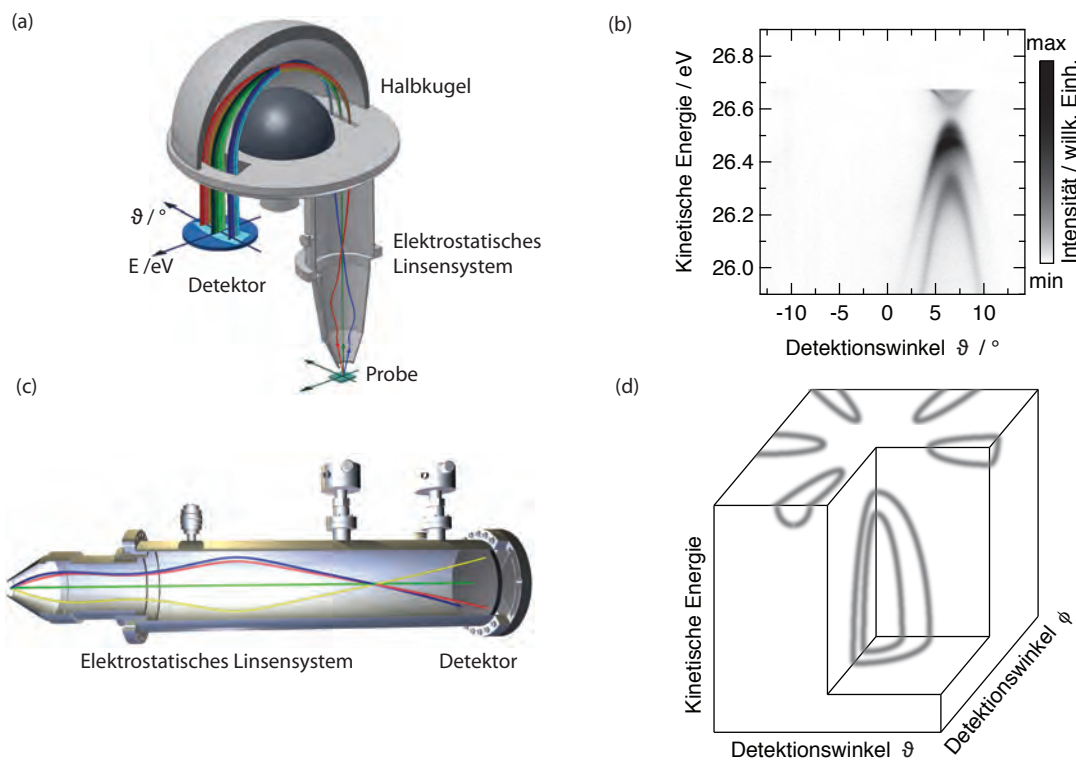


Abbildung 3.8: Unterschiede in der Detektionsweise moderner Spektrometer: (a) Im Halbkugelanalysator werden die Elektronen in Abhängigkeit ihres Austrittswinkels ϑ mit Hilfe des elektrostatischen Linsensystems auf den Eintrittsspalt abgebildet und anschließend in der elektrostatischen Halbkugel nach ihrer Energie selektiert. Die Abbildung erfolgt auf einem 2D-Detektor (nach [124]). (b) Typisches Detektorbild eines Halbkugelanalysators mit paralleler Energie- und Winkeldetektion. (c) In modernen Flugzeitspektrometern entfällt die Halbkugel und die Elektronen werden direkt unter Erhaltung ihres Austrittswinkels auf den Detektor abgebildet. Beide Austrittswinkel können parallel detektiert werden. Die kinetische Energie der Elektronen wird über deren Flugzeit bestimmt. (d) Schematische Darstellung eines 3D-Datensatzes eines Flugzeitspektrometers.

Im Gegensatz zu Halbkugelanalysatoren bestehen moderne Flugzeitdetektoren lediglich aus dem elektrostatischen Linsensystem und dem Detektor, wie in Abbildung 3.8 (c) schematisch dargestellt. In den Anfängen der Entwicklung handelte es sich bei einem Flugzeitdetektor um eine feldfreie Röhre, an deren Ende das Auftreffen des Elektrons zeitlich detektiert wurde. Bei genauer Kenntnis des Auslösezeitpunktes lässt sich aus der reinen Flugzeit die Geschwindigkeit des Elektrons berechnen. Hierin wird ein entscheidender Unterschied in den Anforderungen an die Lichtquelle durch die Flugzeitspektrometer deutlich: Sie benötigen eine gepulste Lichtquelle. Durch den vermehrten Einsatz von gepulsten Laserquellen im Labor und der Entwicklung von Freie-Elektronen-Lasern hat seit einigen Jahren ein potentieller Einsatz dieses Spektrometertyps wieder an Attraktivität gewonnen.

Aktuelle Modelle setzen dabei allerdings nicht auf einen feldfreien Raum auf der Flugbahn des Elektrons, sondern nutzen ganz gezielt elektrostatische Linsen, um eine Winkelabbildung wie im Halbkugelanalysator zu realisieren [153]. Dies funktioniert im Zusammenspiel mit einem 2D-Positionsdetektor. Allerdings hat das beim Halbkugelanalysator beschriebene Detektorkonzept aus Phosphorschirm und CCD-Kamera zu lange Reaktionszeiten, um die Geschwindigkeit der Elektronen mit genügender Genauigkeit zu messen. Im Flugzeitspektrometer kommen daher sogenannte Laufzeitdetektoren (DLD¹⁰) zum Einsatz. Diese basieren auf einem langen Draht, der ähnlich einer Spule um den Detektor gewickelt ist. Trifft eine Elektronenwolke auf den Draht auf, erzeugt dies einen Strompuls, der zu beiden Enden des Drahtes abfließt. Aus dem zeitlichen Versatz der Strompulse lässt sich der Auftreffpunkt und damit auch der Auftreffzeitpunkt berechnen. Aus diesen Informationen kann bei genauer Kenntnis der möglichen Flugbahnen der Elektronen die kinetische Energie und beide Austrittswinkel (φ, ϑ) berechnet werden. Ein typischer Datensatz eines modernen winkelauflösenden Flugzeitspektrometers ist in Abbildung 3.8 (d) skizziert. Dieser Spektrometertyp erlaubt die parallele Detektion der gesamten parallelen Bandstruktur $E(k_{\parallel})$ ohne Veränderung der Proben-Analysator-Geometrie. Ein Nachteil dieser Detektionsmethode ist die lange Totzeit der DLD, welche nur Repetitionsraten von wenigen Megahertz erlauben. Darüber hinaus sind die gängigen DLD-Modelle nur begrenzt multidetektionsfähig, es kann also je Puls lediglich ein Elektron detektiert werden. Aktuelle Flugzeitanalysatoren erreichen dabei Energieauflösungen von $E/\Delta E = 10000$.

Neben dem Analysator ist die Lichtquelle für die PES von entscheidender Bedeutung. Derzeit werden meist Halbkugelanalysatoren in Kombination mit Laborquellen, wie der Helium-Entladungslampe, oder Synchrotronstrahlungsquellen eingesetzt. Aufgrund der Kontinuität bzw. der hohen Repetitionsraten dieser Quellen ist ein Einsatz von Flugzeitspektrometern hier nur begrenzt möglich. Die Entwicklung leistungsfähiger Lasersysteme auf Seiten der Laborquellen und Freie-Elektronen-Lasern auf Seiten der Synchrotronstrahlungsquellen stellen allerdings vielversprechende Lichtquellen für den Einsatz von Flugzeitanalysatoren dar.

Für diese Arbeit wurden Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation, welche auf einem Undulator basieren, genutzt. Daher sollen im Folgenden deren Eigenschaften näher beleuchtet werden, bevor anschließend die Laborquelle der HHG vorgestellt wird.

¹⁰Delay-line detector: Laufzeitdetektor

Synchrotronstrahlung

In der PES sind neben der Energie der Photonen weitere Eigenschaften der elektromagnetischen Strahlung von Bedeutung, wie zum Beispiel die Polarisierung des Lichtes oder die energetische Bandbreite der Photonenenergie. Letztere hat entscheidenden Einfluss auf die Energieauflösung des gesamten experimentellen Aufbaus.

Im Labor werden vorwiegend Gasentladungsquellen zur Durchführung von PES eingesetzt, deren Vorteil vor allem in der Kompaktheit des Aufbaus liegt. Gasentladungslampen basieren auf der Erzeugung eines Plasmas und der darin stattfindenden Rekombination aus Atomen und Elektronen und der dabei auftretenden Erzeugung von Photonen. Jede Gasart hat ihre ganz spezifischen Spektrallinien, wobei die He-I α -Linie mit einer Energie von $h\nu = 21.22$ eV die meist genutzte darstellt.

Die vollen Möglichkeiten der PES entfalten sich allerdings erst durch Nutzung von Synchrotronstrahlungsquellen. Diese bieten entscheidende Vorteile gegenüber den Laborquellen. Im Folgenden sollen einige dieser Vorteile aufgezeigt werden [154, 155].

Synchrotronstrahlung wird bei der Ablenkung von Elektronen mit relativistischen Energien in Magnetfeldern erzeugt. Dies wurde zunächst als Nebenprodukt der Ablenkungsmagnete in Speicherringen entdeckt. In modernen Synchrotronstrahlungsquellen werden Undulatoren eingesetzt, um die Elektronen während ihres Durchfluges auf eine nahezu sinusförmige Bahn zu zwingen. Undulatoren bestehen aus einer periodischen, alternierenden Anordnung von Magneten. Durch die hohen Geschwindigkeiten ($v \approx c$) von Elektronen oder Positronen in Speicherringen wird die Verteilung der Abstrahlwinkel, welche im nicht relativistischen Fall die Form eines Torus hat, stark auf die Strahlenachse gebündelt. Es gilt $\theta = (2\gamma)^{-1}$, wobei $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$ den Lorentzfaktor darstellt. Das energetische Spektrum der Strahlung lässt sich näherungsweise durch

$$\Delta E \geq \frac{2e\hbar B\gamma^2}{m} \quad (3.16)$$

abschätzen und erreicht bei modernen Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation in Kombination mit einem Undulator mehrere tausend Elektronenvolt. Undulatoren bieten aufgrund ihrer Bauweise die Möglichkeit, die bevorzugt erzeugte Wellenlänge zu beeinflussen:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right). \quad (3.17)$$

Dabei bezeichnet λ_u die Periodizität der Magnetstruktur und $K = eB_u\lambda_u/(2\pi mc)$ den Undulatorparameter. Dieser enthält die Magnetfeldstärke B_u , welche sich durch Änderung des Abstandes der Magnete zueinander leicht beeinflussen lässt. Dies wird experimentell durch Änderung des Abstandes der beiden Undulatorhälften realisiert.

Eine weitere nützliche Eigenschaft der periodischen Magnetstrukturen in Undulatoren ist, dass über ihre Anordnung der Magnete die Polarisierung der Strahlung beeinflusst werden kann. In moderne Undulatoren des Typs APPLE-II und APPLE-III kann die Struktur der Magnete während des laufenden Betriebes des Synchrotrons so verfahren werden, dass der Experimentator frei zwischen linear vertikaler, linear horizontaler oder elliptischer Polarisierung wählen kann.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die PES ihr volles Potential in Kombination mit einem Undulator an einem Synchrotron Speicherring entfalten kann. Hierbei spielen die

frei wählbare Polarisierung, die hohe Intensität und vor allem die Durchstimmbarkeit der Photonenenergie eine entscheidende Rolle. Nur in dieser Kombination lassen sich die komplette Valenzbandstruktur inklusive aller drei Impulskomponenten der Elektronen und die Rumpfniveaus eines Festkörpers im Detail abbilden. In Kombination mit einem modernen Monochromator lassen sich Energieauflösungen von $\Delta E < 1$ meV erreichen, womit kleinste Änderungen in der Dispersion der Elektronenbänder, wie zum Beispiel sogenannte Phononen-*kinks*, untersucht werden können [112].

Hohe-Harmonische-Quelle

Die Erzeugung ultrakurzer Pulse im Bereich weniger Femtosekunden ist heutzutage mit kommerziell erhältlichen Systemen möglich. Diese basieren meist auf einem Ti:Saphir Kristall, mit dem sich Pulse mit einer Wellenlänge von $\lambda \approx 780$ nm ($h\nu \approx 1.5$ eV) erzeugen lassen [156]. Durch Frequenzverdopplung mit Hilfe von Kristallen mit nicht-linearen optischen Eigenschaften lassen sich Photonenenergien von $h\nu = 3$ eV erreichen. Diese Energien werden in der 2-Photon-Photoemission genutzt, um die unbesetzte Bandstruktur eines Festkörpers zu untersuchen [157]. Eine weitere Frequenzverdopplung, die Erzeugung der vierten Harmonischen, ermöglicht die Durchführung von PES, wenn auch nur nahe des Zentrums der Brillouinzone, aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Photonenenergie und dem Impuls der Elektronen (siehe Kapitel 3.1) [135, 136]. Mit Hilfe von HHG lassen sich wesentlich höhere Photonenenergien im kurzwelligen Ultraviolett (XUV¹¹) erzielen, so dass auch der Rand der Brillouinzone für trPES zugänglich wird [158]. Im Folgenden soll der grundlegende Prozess zur HHG skizziert werden.

Es werden drei nicht-lineare Ionisationsprozesse bei der Wechselwirkung von Atomen mit einem intensiven Laserfeld unterschieden [159]. Im Idealfall werden Spitzenleistungsdichten zwischen 10^{14} W cm⁻² und 10^{15} W cm⁻² zu HHG erzielt. Die Atompotentialverläufe werden im starken Laserfeld soweit deformiert, dass Elektronen durch Tunnelprozesse das Atom verlassen können. Im Bereich noch höherer Leistungsdichten werden die Atompotentialverläufe dermaßen deformiert, dass die Elektronen das Potential ungehindert verlassen können und somit freie Elektronen erzeugt werden. Bei niedrigeren Leistungsdichten sind Multi-Photonenprozesse nötig, damit ein Elektron das Kernpotential eines Atoms verlassen kann.

In Abbildung 3.9 sind die Vorgänge im Kernpotential und das zugehörige Laserfeld zur HHG schematisch dargestellt. Der Ablauf ist dabei in einem semi-klassischen Modell in drei Schritte unterteilt [161]:

1. Tunnelionisation des Elektrons
2. Beschleunigung des Elektrons im Laserfeld
3. Rekombination des Elektrons und Emission eines Photons

Zur HHG wird der Laserpuls in eine Edelgas-gefüllte Glaskapillare geleitet. Abbildung 3.9 (a) zeigt das Elektron des Edelgases, welches mit dem Ionisationspotential I_p an das Potential $V(r)$ des Atoms gebunden ist. Kommt es im starken Laserfeld zur Verbiegung des Atompotentials, können die am schwächsten gebundenen Elektronen durch

¹¹Extreme ultraviolet: kurzwelliges Ultraviolett

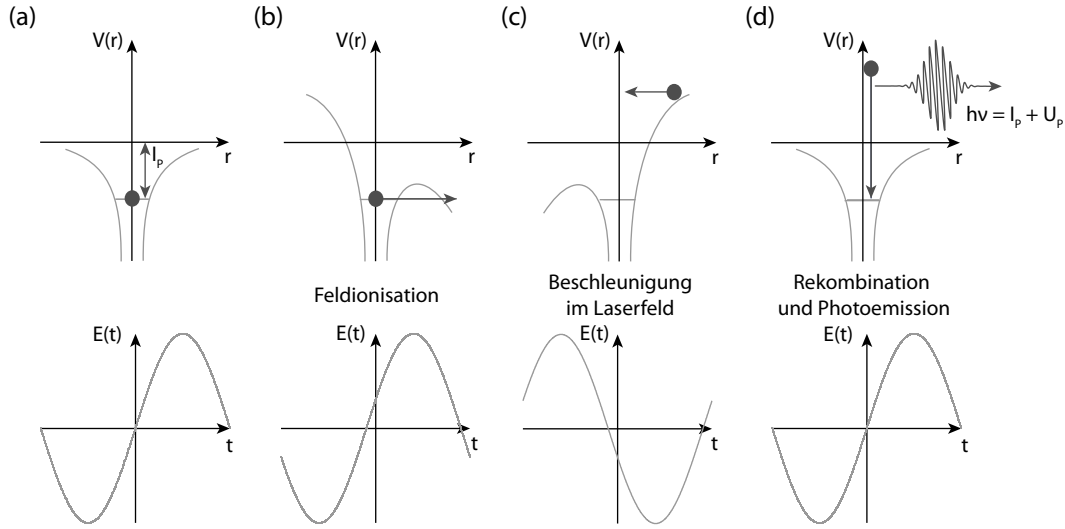


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung zur HHG: Im intensiven Laserfeld werden die Coulombpotentiale der Edelgasatome deformiert und ein Tunneln der Elektronen wird ermöglicht. Im sich umkehrenden Laserfeld der nächsten Halbwelle, werden die Elektronen zurück zum Kern beschleunigt und können dort wieder unter Aussendung eines hochenergetischen Photons mit dem Atom rekombinieren. Die Energie des Photons $h\nu$ setzt sich hierbei aus dem Ionisationspotential I_p des Edelgases und der ponderomotiven Energie U_p des Elektrons zusammen (nach [160]).

Tunnelionisation das Kernpotential verlassen (Abbildung 3.9 (b)). Im sich umkehrenden Laserfeld der folgenden Halbwelle, wird das Elektron durch die Änderung des Kernpotentials zurück zum Atom beschleunigt (Abbildung 3.9 (c)). Dort kann es mit dem Kern unter Abgabe seiner Energie durch ein Photon wieder rekombinieren (Abbildung 3.9 (d)).

Die maximale Energie des Photons bestimmt sich durch das Ionisationspotential des Atoms, wodurch sich die Nutzung von Edelgasen erklären lässt, da diese die höchsten Ionisationsenergien aufweisen. Des weiteren addiert sich die ponderomotive Energie $U_p = e_0^2 E_0^2 (4m_e \omega_0^2)^{-1}$ des Elektrons abhängig vom Phasenwinkel des Laserfeldes, bei dem der Tunnelprozess stattfindet. Hierbei bezeichnet E_0 die Feldstärke und ω_0 die Kreisfrequenz des Laserfeldes. Bei einer Phasenanpassung von $\omega_0 t = 17^\circ$ werden die höchsten Energien erzielt [162, 163]. Die maximal erreichbare Photonenenergie ist

$$E_{\max} = I_p + 3.17 U_p. \quad (3.18)$$

Die Wechselwirkung zwischen Atom und Laserfeld wird in diesem Modell sehr vereinfacht dargestellt. Es erklärt, wie Photonen mit wesentlich höheren Energien als die Anregungsenergie $h\nu_0$ entstehen können und zeigt darüber hinaus auf, warum nur eine begrenzte Photonenenergie erzielt werden kann. In einem detaillierteren Modell, das die Interferenz von Wellenpaketen mehrerer Laserperioden berücksichtigt, kann gezeigt werden, dass das Energiespektrum aus diskreten Linien der ungeraden Harmonischen der Anregungsenergie besteht, es gilt für $E_n < E_{\max}$ [164]:

$$E_n = (2n + 1) h\nu_0. \quad (3.19)$$

Die Intensitäten der einzelnen Harmonischen nehmen mit zunehmender Ordnung immer weiter ab, da die Ionisation der Atome die Anpassung der einzelnen abgestrahlten Harmonischen beeinflusst. Auch wenn bereits wesentlich höhere Energien erzielt wurden, generieren die im Labor zur PES nutzbaren Quellen Energien bis zu 100 eV [165, 166]. Dabei liegen die Pulsdauern mit wenigen Femtosekunden und einer spektralen Breite von wenigen 100 meV bereits an der Grenze der Heisenberg'schen Unschärferelation.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Methoden und technischen Aspekte vorgestellt. Zunächst wurde im Einteilchenbild das anschauliche Drei-Stufen-Modell des Prozesses der Photoemission, auf dem die Detektionsmethode der PES beruht, dargelegt. Es wurde aufgezeigt, dass diese Detektionsmethode generell oberflächensensitiv ist, sie aber auf tiefere Atomlagen durch Erhöhen der Photonenenergie erweitert werden kann. Es wurde im Besonderen die Überführung der gemessenen Winkel- und Energieverteilung der Photoelektronen $I_P(h\nu, E_{\text{kin}}, \vartheta, \varphi)$ in die impuls aufgelöste elektronische Struktur des Festkörpers $E(\vec{k})$ aufgezeigt. Die Oberfläche stellt bezüglich des parallelen Elektronenimpulses eine Symmetrieebene dar, und somit bleibt der Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche auch nach Austritt ins Vakuum erhalten. Hingegen verringert der senkrechte Impuls sich durch den Potentialsprung an der Oberfläche. Eine Anwendung dieser Transformation findet sich zum Beispiel in Kapitel 6, welches sich sowohl mit dem parallelen als auch dem senkrechten Impuls der Elektronen in der Bandstruktur von 1T-TiSe₂ auseinandersetzt.

Dieses Bild der Photoemission wurde des Weiteren weiter verfeinert, um die Einflüsse von Vielteilchen-Effekten in der Rumpfniveauspektroskopie aufzuzeigen. Durch die nicht-adiabatische Anregung des Photoelektrons im (N+1)-Elektronensystem, bleibt das zurückbleibende N-Elektronensystem in einem angeregten Zustand zurück. Dies hat eine Asymmetrie der Linienprofile der gemessenen Energieverteilung der Photoelektronen zur Folge, welche durch Anregung von Valenzelektronen entsteht und somit ein direkter Zusammenhang zur Zustandsdichte abgeleitet werden kann. Dies wird im Detail in Kapitel 5 vorgestellt und dort zur Analyse der Ta-4f-Rumpfniveaus von 1T-TaSe₂ herangezogen.

Darüber hinaus wurde die Methode der trPES, basierend auf der Pump-Probe-Methode, vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass durch den variablen Versatz zwischen Pump- und Probe-Pulse die elektronische Struktur des Festkörpers im Zustand der Anregung und insbesondere die Zeitskalen der Anregungs- und Relaxationsprozesse untersucht werden können. Anhand eines Beispiels wurde gezeigt, dass diese Methode genutzt werden kann, um die in Kapitel 2.2 vorgestellten MIT zu klassifizieren. Diese Erkenntnisse werden in Kapitel 4 genutzt, um die Nicht-Gleichgewichtsdynamik von 1T-TaSe₂ zu untersuchen. Es wird die Reaktion des Systems auf einen intensiven Laserpuls im NIR-Spektrum auf Femtosekunden-Zeitskala untersucht. Diese Reaktion erlaubt Rückschlüsse auf die Kopplung zwischen den elektronischen und phononischen Systemen des Materials.

Das Kapitel schließt mit den technischen Aspekten der Photoelektronenspektroskopie. Es wurden zwei Detektionskonzepte für die kinetische Energie der Photoelektronen vorgestellt. Diese basieren zum einen auf der Ablenkung der Elektronen in elektrostatischen Feldern und zum anderen auf der Messung der Flugzeit der Elektronen. Beide Konzepte finden Anwendung in kommerziell erhältlichen Elektronenanalysatoren und erreichen

dabei Auflösungen von $E/\Delta E = 10000$. Ebenso wichtig wie der technische Fortschritt auf Seiten der Analysatoren ist jener auf Seiten der Strahlungsquellen. Es wurde gezeigt, dass die Durchstimmbarkeit der Photonenenergie von Synchrotronstrahlung, welche in Undulatoren erzeugt wird, es ermöglicht, die komplette Bandstruktur eines Festkörpers abzubilden. Darüber hinaus wurde mit der HHG eine der Quellen für trPES eingeführt.

Im Folgenden Teil der vorliegenden Arbeit werden nun die Erkenntnisse vorgestellt, welche an den Materialien 1T-TaSe₂ und 1T-TiSe₂ mit Hilfe der verschiedenen Techniken der ARPES, XPS und zeit- und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (trARPES¹²) gewonnen wurden. Begonnen wird mit den Daten der trARPES an 1T-TaSe₂ mit dem Ziel die Nicht-Gleichgewichts-Dynamik dieses Materials im Detail zu studieren.

¹²*Time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy* zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

4 Zeit- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an 1T-TaSe₂

Komplexe Materialien zeichnen sich durch starke Wechselwirkungen ihrer elektronischen, phononischen, Gitter- und Spin-Freiheitsgraden aus (siehe Kapitel 2). Die hierbei auftretenden Phänomene, wie zum Beispiel SC, MIT oder CDW und Spindichtewellen, haben ihre Ursache in der Kopplung zweier oder mehrerer dieser Systeme [167]. Das Wissen über diese Ordnungsphänomene in Festkörpern beruht hauptsächlich auf Experimenten, die im thermischen Gleichgewicht durchgeführt wurden, und bildet daher lediglich den Zustand der Einzelsysteme, aber weniger deren Wechselwirkung untereinander ab. Im Gegensatz dazu geben Untersuchungen der Nicht-Gleichgewichtsdynamiken Zugang zu eben diesen Wechselwirkungen der Einzelsysteme miteinander [87, 168–177].

Im Zentrum der Analyse von Nicht-Gleichgewichtsdynamiken stehen dabei folgende wiederkehrende Fragen: Wie schnell und auf welche Weise lösen sich diese Wechselwirkungszustände komplexer Materialien auf und formieren sich neu? Was für Nicht-Gleichgewichtszwischenzustände treten eventuell auf und worin unterscheiden sie sich von den entsprechenden Gleichgewichtszuständen? Und was lernen wir aus der Nicht-Gleichgewichtsdynamik des Materials über dessen Gleichgewichtszustand?

Diese Fragen sollen hier am Beispiel von 1T-TaSe₂ erörtert werden. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ist dieses Material bei tiefen Temperaturen vermutlich ein kombinierter Peierls-Mott Isolator [17, 40, 178]. Die aus dem Peierls-Phasenübergang resultierende CDW wird hierbei als Ursache für den einhergehenden Mott-Übergang betrachtet [58, 59]. Der Ansatz dieser Studie zielt nun darauf, das dynamische Verhalten der Elektronen zu untersuchen und über die Reaktionszeiten Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung voneinander zu unterscheiden. Da sich die Wechselwirkungseffekte in der elektronischen Struktur einerseits im Zentrum und andererseits am Rand der Brillouinzone zeigen, ist hier trARPES auf Basis von ultrakurzen XUV-HHG-Pulsen das Mittel der Wahl. Zur Anregung des elektronischen Systems werden ultrakurze NIR-Laserpulse genutzt.

In diesem Kapitel wird zunächst die Konzeption des Experimentes vorgestellt. Im Detail werden dabei der Aufbau des verwendeten Lasersystems erklärt und die wichtigen Parameter bezüglich des Analysators und der Proben betrachtet. Im Anschluss werden die Ergebnisse stellvertretend anhand der Γ -Punkt Dynamik von 1T-TaSe₂ zusammenfassend dargelegt. Das Kapitel schließt mit einem Abdruck der resultierenden Veröffentlichung [I], in der zusätzlich die Dynamik am Rand der Brillouinzone und das Material 1T-TaS₂, welches bisher als Volumen-Mott-Isolator betrachtet wurde, zum Vergleich herangezogen werden.

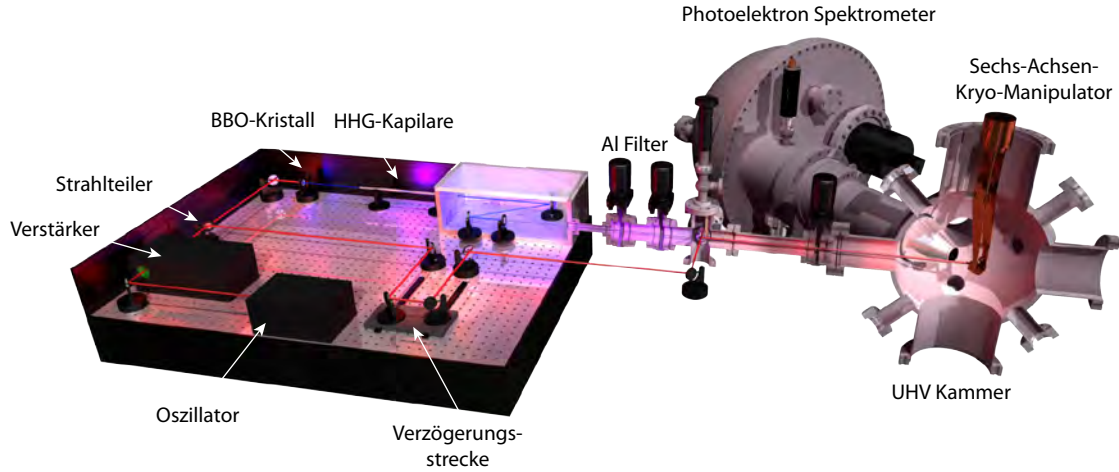


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines modernen experimentellen Aufbaus zur trARPES mittels HHG. Die wichtigsten Komponenten sind bezeichnet und werden im Text erklärt (nach [180]).

Beschreibung des Experiments

Im Hinblick auf trARPES entstehen besondere Anforderungen an die Photonenquelle (siehe hierzu Kapitel 3.4). Der gewählte Aufbau basiert auf der HHG (siehe Kapitel 3.4) [179]. Dies ermöglicht Photonenenergien zu nutzen, die Zugang zur besetzten Bandstruktur bis hin zum Rand der ersten Brillouinzone gewähren (siehe Kapitel 3.1). Die entscheidenden Messparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Der experimentelle Aufbau ist mit den wichtigsten Komponenten in Abbildung 4.1 dargestellt. Die ultrakurzen Laserpulse werden im kommerziell erhältlichen Oszillator (KMLabs, Griffin) mittels eines Ti:Saphir-Kristalls erzeugt und mit Hilfe einer *multi-pass* Anordnung verstärkt. Dieser Verstärker (KMLabs, Dragon) basiert auf einem weiteren Ti:Saphir-Kristall, der von einem Nd:Yag Laser (Lee Laser, LDP-200MQG) gepumpt wird. An dessen Ausgang steht somit letztendlich ein NIR-Laser mit einer Photonenenergie von $h\nu_{\text{Pump}} = 1.57 \text{ eV}$ und einer Pulsenergie von $E = 1 \text{ mJ}$ zur Verfügung. Die Repetitionsrate beträgt $f = 8.2 \text{ kHz}$ und die Pulslänge wird mit Hilfe eines Kompressors auf $\tau_{\text{Pump}} = 32 \text{ fs}$ reduziert.

Mittels eines Strahlteilers werden zehn Prozent der Laserleistung für die Pump-Strecke abgezweigt. Eine Verzögerungsstrecke ermöglicht hier die Justage des zeitlichen Überlapp von Pump- und Probe-Puls und die Einstellung der Verzögerung zwischen beiden Pulsen während der Messungen. Der Pump-Puls wird hinter einem Justagespiegel, der zur Einstellung des räumlichen Überlapp dient, auf die Probe fokussiert. Der Strahldurchmesser beträgt an der Probenposition etwa $d_{\text{Pump}} = 300 \mu\text{m}$. Zur Einstellung der drei verschiedenen Anregungsdichten von $F_{\text{abs}} = (1.7; 3.5; 5.2) \text{ mJ cm}^{-2}$ wurde ein linearer Intensitätsfilter genutzt.

Der Probe-Puls wird in mehreren Schritten aus der Fundamentalen erzeugt. Hierfür wird die Frequenz des Lasers mit den verbleibenden 90 Prozent der Laserleistung in

Probe-Photonenenergie	$h\nu_{\text{Probe}}$	22.1 eV
Pump-Photonenenergie	$h\nu_{\text{Pump}}$	1.57 eV
Proben-Temperatur	T	100 K
absorbierte Energiedichte	F_{abs}	(1.7; 3.5; 5.2) mJ cm ⁻²
Zeitauflösung	$\Delta\tau$	32 fs
Energieauflösung	ΔE	260 meV

Tabelle 4.1: Übersicht der wichtigsten Messparameter.

einem 200 μm dicken BBO-Kristall verdoppelt, die Photonenenergie beträgt hiernach $h\nu = 3.14 \text{ eV}$. Der Strahl wird in eine mit Argon-Gas durchströmte Glaskapillare (*KMLabs, XUUS*) zur HHG fokussiert [181]. Die verbleibende Fundamentale wird mit Hilfe zweier Aluminiumfilter mit einer gemeinsamen Dicke von 300 nm geblockt. Die Strahlung im XUV-Bereich wird von diesen Filtern auf einen Bruchteil von 0.51 abgeschwächt [182]. In diesem Aufbau wird die 7. Harmonische mit $h\nu_{\text{Probe}} = 22.1 \text{ eV}$ als Probe-Puls ausgewählt und mit Hilfe eines gold-beschichteten, torodialen Spiegels auf die Probe fokussiert [183]. Der Durchmesser des Probepulses beträgt etwa $d_{\text{Probe}} = 170 \mu\text{m}$ und die Pulslänge weniger als $\tau_{\text{Probe}} < 13 \text{ fs}$. Mit Hilfe eines Gitterspektrometers wurde die energetische Breite des Probe-Pulses auf $\Delta E = 170 \text{ meV}$ bestimmt. Die Leistung des Probe-Pulses wird dabei mittels einer variablen Lochblende abgeschwächt, um statische Raumladungseffekte zu reduzieren.

In diesem experimentellen Aufbau sind in der Pump-Strecke lineare und zirkulare und in der Probe-Strecke lineare Polarisationen nutzbar. Aufgrund der höheren Zählrate wurde in dieser Studie eine linear-horizontale Polarisation für den Probe-Puls genutzt. Um die Kopplung der elektromagnetischen Felder zwischen Pump- und Probe-Puls, den sogenannten LAPE-Effekt, zu reduzieren, wurde für den Pump-Puls die Polarisation linear-vertikal gewählt.

Zur Datenaufnahme ist dieser experimentelle Aufbau mit einem kommerziellen Halbkugelanalysator (*SPECS, Phoibos 150*) ausgerüstet. Dieser ermöglicht, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, die parallele Detektion der kinetischen Energie der Elektronen und deren Austrittswinkel. Die Einstellungen für Spalt ($s_1 = 3 \text{ mm}$) und Passenergie ($E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$) sind passend zur energetischen Breite des Probe-Pulses gewählt worden. Dies resultiert in einer energetischen Gesamtauflösung von $\Delta E = 260 \text{ meV}$, welche an einer polykristallinen Goldprobe bestimmt wurde. Die Winkelauflösung wurde aufgrund der Eintrittsspaltbreite auf $\Delta\vartheta = 1.5^\circ$ abgeschätzt.

Der Sechs-Achsen-Manipulator, welcher über einen integrierten Durchflusskryostaten zusätzlich zur Probenkühlung genutzt wird, ermöglicht es den Kristall in allen Hochsymmetrieorientierungen zu messen. Die Probentemperatur wurde dabei mit Hilfe flüssigen Stickstoffs während der gesamten Messungen auf $T \approx 100 \text{ K}$ gehalten.

Die Proben wurden wie in Kapitel 2.3 beschrieben hergestellt und charakterisiert. Zur Präparation sauberer Probenoberflächen wurden die Proben mittels Tesafilm unter Ultrahochvakuumbedingungen bei Raumtemperatur gespalten. Die Proben befanden sich während der gesamten Messdauer von etwa zehn Stunden je Probe unter UHV-Bedingungen bei einem Basisdruck von $p = 3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Während dieser Zeit war keine Verunreinigung an der Probenoberfläche nachweisbar.

Die Nicht-Gleichgewichtsdynamik von 1T-TaSe₂

Einen Überblick über die Ergebnisse gibt Abbildung 4.2. Stellvertretend ist dort die zeitabhängige Dynamik der elektronischen Bandstruktur am Γ -Hochsymmetriepunkt, dem Zentrum der Brillouinzone, von 1T-TaSe₂ gezeigt. Die anschließend abgedruckte Veröffentlichung [I] betrachtet darüber hinaus den Rand der Brillouinzone und zieht einen Vergleich zum Material 1T-TaS₂.

Abbildung 4.2 (a) zeigt die ungestörte und die angeregte Bandstruktur von 1T-TaSe₂ zu ausgewählten Verzögerungen entlang der $\overline{\Gamma M}$ -Hochsymmetrierichtung. Zu erkennen ist das intensive, flach liegende LHB bei $E \approx -400$ meV unterhalb der Fermienergie. Durch Anregung mit dem NIR-Pump-Puls zeigt sich eine energetische Verschiebung des Ta-5d-Bandes, was zu einer partiellen Schließung der Energielücke Δ_{Mott} an der Fermienergie führt.

In Abbildung 4.2 (b) ist die winkelintegrierte Struktur als Energieverteilungskurve (EDC¹) gezeigt. Hier ist deutlich das LHB und dessen Verlust an spektraler Intensität innerhalb kürzester Zeit ($t \lesssim 41$ fs) zu erkennen. Auf der gleichen Zeitskala zeigt sich innerhalb der Energielücke eine diffuse Population unter- und oberhalb der Fermienergie mit einer ausgeprägten Schulter, die auf die Präsenz des UHB und eine gesamte Energielücke von $\Delta_{\text{Mott}} \approx 790$ meV deutet. Im weiteren zeitlichen Verlauf (schwarze Kurve) wirken das LHB und UHB jeweils zur Fermienergie hin verschoben und die Energielücke somit verkleinert. Die maximale Verschiebung der Hubbard-Bänder ist nach einer halben Oszillationsperiode des angeregten kohärenten Phonons der CDW-Amplituden-Mode erreicht [184]. Diese Mode ist in Abbildung 4.2 (c) deutlich erkennbar. Die Abbildung zeigt farbkodiert die spektrale Intensität der EDC zur jeweiligen Verzögerung. Die Amplituden-Mode zeigt sich sehr deutlich in der energetischen Verschiebung des Masse-Schwerpunktes des Ta-5d-Bandes. In Abbildung 4.2 (d) sind diese Masse-Schwerpunkte für verschiedene Anregungsleistungen aufgetragen. Verfolgt man den Masse-Schwerpunkt des LHB bei jeweils verschiedenen Anregungsleistungen, zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit sowohl der Amplitude der energetischen Verschiebung als auch der Oszillationsfrequenz. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass die PLD auch bei der höchst-genutzten Pumpleistung nicht vollständig gestört wird und der Isolator-Metall-Übergang im System unvollständig bleibt. Es bildet sich ein Zwischenzustand aus Isolator und Metall heraus.

Die Abbildungen 4.2 (e) und (f) konzentrieren sich auf die erste Periode der Oszillation. Sie zeigen die Dynamik der Energielücke Δ_{Mott} und der Intensität des LHB. Die Intensitäten wurden hierzu in den markierten Energiebereichen integriert und mit der Gesamtintensität des Ta-5d-Bandes normiert. Es lassen sich zwei Zeitskalen identifizieren: Die langsame, phononische Komponente der Dynamik zeigt hier im Detail die Amplituden und Frequenzabhängigkeit von der Anregungsleistung. Mit steigender Anregungsleistung stellt sich die maximale Verschiebung des LHB zunehmend später ein und auch die spektrale Intensität in der Energielücke nimmt stärker zu. Die schnelle, elektronische Komponente hingegen erweist sich als nahezu unabhängig von der Anregungsleistung. Sowohl der Sprung in der spektralen Intensität als auch die zeitliche Breite des Anstiegs sind identisch für alle Anregungsleistungen.

Die Dynamik in der elektronischen Struktur als Reaktion auf einen ultrakurzen NIR-

¹Energy distribution curve: Energieverteilungskurve

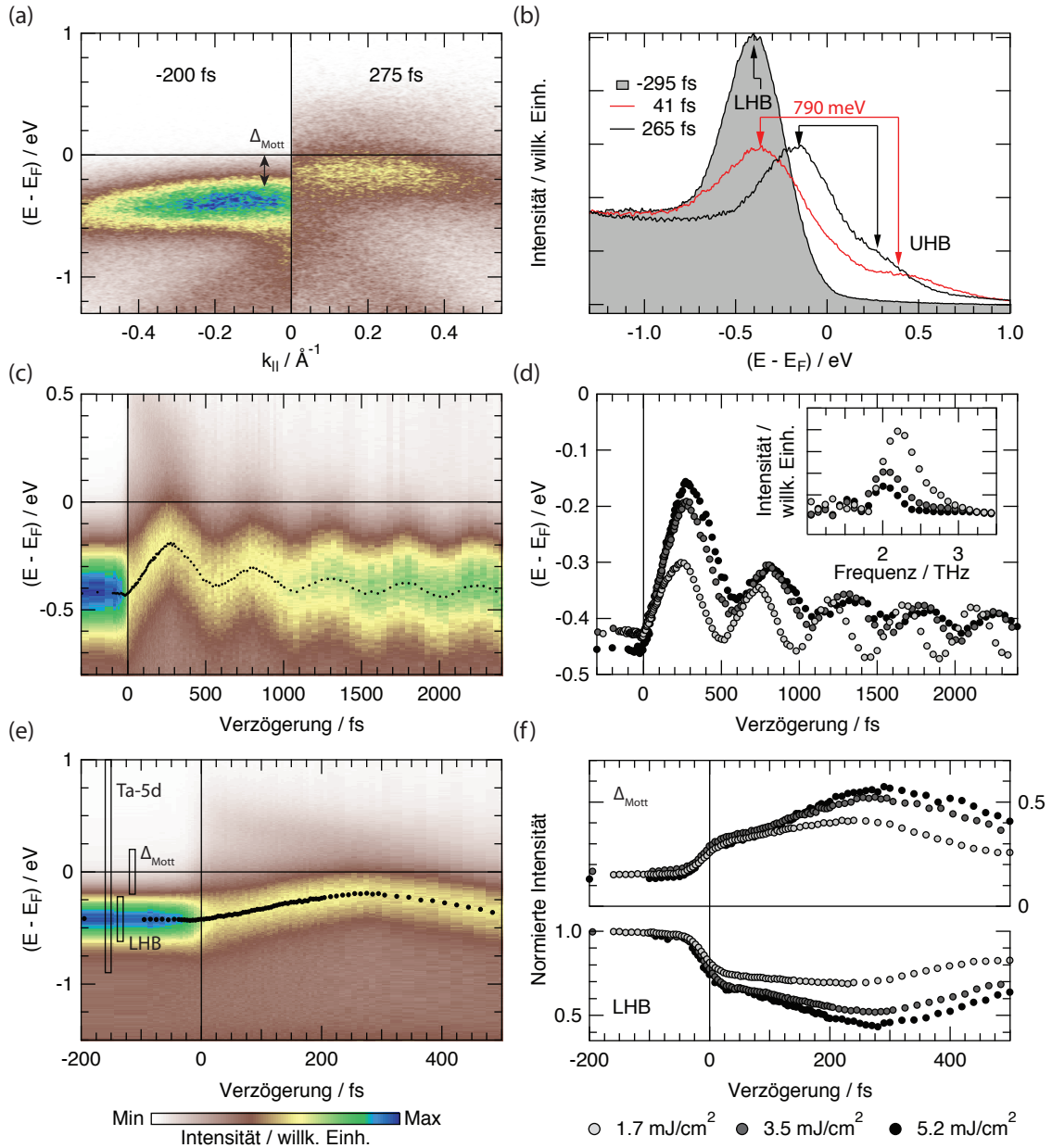


Abbildung 4.2: trARPES an 1T-TaSe₂: (a) ARPES-Aufnahmen in \overline{TM} -Hochsymmetrierichtung von dem intensiven Ta-5d-Band vor und nach der Anregung durch einen NIR-Laserpuls. (b) Winkelintegrierte spektrale Intensität ($\Delta k_{||} = \pm 0.4 \text{ (1/\AA)}$) zu ausgewählten Verzögerungen. (c) Spektrale Intensität als Funktion des Verzögerung zwischen XUV- und NIR-Laserpuls. Schwarze Punkte geben den Masse-Schwerpunkt des spektralen Gewichts an. (d) Masse-Schwerpunkt des spektralen Gewichts als Funktion der Verzögerung für verschiedene Anregungsdichten. Der Einschub zeigt die Fourieranalyse der Oszillation. (e) Vergrößerter Ausschnitt aus Teilabbildung (c). (f) Integrierte spektrale Intensität in der Energielücke (Δ_{Mott} , oberer Teil) und des LHB (unterer Teil), jeweils gewichtet mit der Intensität des gesamten Ta-5d-Bandes und normiert auf die Intensität vor der Anregung. Die Integrationsintervalle sind in Teilabbildung (e) durch schwarze Kästen gekennzeichnet. ($T = 100 \text{ K}$, $h\nu_{\text{Probe}} = 22.1 \text{ eV}$, $F_{\text{abs}} = 3.5 \text{ mJ/cm}^2$ (a - c, e))

Laserpuls lässt sich zusammenfassend mit zwei Nicht-Gleichgewichtszwischenzuständen beschreiben. Der Grundzustand mit einer eindeutigen Energielücke am Fermi-niveau aufgrund des Mott-Phasenübergangs und dem in drei Unterbänder aufgespaltenen Ta-5d-Band wird durch die Absorption der NIR-Photonen gestört. Es bildet sich auf einer Zeitskala von ($t \lesssim 41$ fs) ein Nicht-Gleichgewichtszwischenzustand heraus, welcher sich durch ein hoch-angeregtes Elektronensystem bei gleichzeitig ungestörtem Gittersystem auszeichnet. Die Energielücken werden durch diffuse Elektronen teils aufgefüllt und die kohärenten spektralen Signaturen verlieren deutlich an Intensität. Durch die thermische Entkopplung wird einerseits die Ladungsordnung und die damit verbundene CDW abgeschwächt, andererseits verweilen die Atome allerdings in ihrer ausgelenkten Position. Die PLD ist also weiterhin vorhanden. Im zweiten Zwischenzustand $t \approx 280$ fs kommt es zu einer Thermalisierung des Elektronensystems, dies geschieht allerdings bei weitaus höherer Temperatur. Es bildet sich ein Übergangszustand zwischen Isolator und Metall. Die Energielücken sind hier nicht nur aufgefüllt, sondern werden teilweise geschlossen. Darüber hinaus reagieren die Atome auf die abgeschwächte Ladungsordnung mit einer kohärenten Bewegung, der CDW-Amplituden-Mode [184].

Diese Interpretation erlaubt Rückschlüsse auf die Natur des möglichen kombinierten Peierls-Mott-Zustandes, welcher sich durch stark gekoppelte elektronische und phononische Systeme auszeichnet. Zu allererst ergibt sich das Zeitlimit für den Phasenübergang in einen metallischen oder quasi metallischen Zustand aus der Tatsache, dass es zwar auf kurzer Zeitskala zu einer Füllung der energetischen Lücken kommt, aber ein energetisches Schieben der Bänder und damit eine mögliche Abschwächung des Hubbard U erst auf der Zeitskala der CDW-Amplituden-Mode erfolgt. Der Peierls-Übergang stellt hier also tatsächlich den limitierenden Faktor dar. Des Weiteren wird gerade durch die mögliche Änderung des Hubbard U als Reaktion auf die einsetzende Oszillation, welche auch Atmungsmode des Davidsternes genannt wird, deutlich, dass die PLD die treibende Kraft hinter dem Mott-Übergang ist und im Gleichgewichtszustand zunächst die Voraussetzungen für den Mott-Phasenübergang durch den Peierls-Übergang geschaffen werden müssen. Darüber hinaus lässt sich aus der Reaktion des Systems auch ein Unterschied zwischen dem Nicht-Gleichgewichtszustand als Reaktion auf den NIR-Laserpuls und dem Gleichgewichtszustand oberhalb der Sprungtemperatur ausmachen. Ersterer zeichnet sich durch ein heißes, ungeordnetes, entkoppeltes elektronisches System, aber ein auf langer räumlicher Skala geordnetes und kohärent schwingendes phononisches System aus. Wohingegen der Gleichgewichtszustand oberhalb der Übergangstemperatur auf kurzer räumlicher Skala stark fluktuiert, aber eine starke Kopplung der elektronischen und phononischen Systeme miteinander aufweist [40, 185].

Ob es sich tatsächlich um eine Mott-Phase an der Oberfläche von 1T-TaSe₂ handelt, lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht endgültig klären. Die gefundenen Indizien auf ein UHB, die schnelle Dynamik der elektronischen Struktur und die möglichen Reduktion der Δ_{Mott} -Energielücke in Abhängigkeit der Atmungsmode deuten zwar auf eine Mott-Phase, aber eine kürzlich erschienene Studie von Ritschel *et al.* zeigen für das Schwestermaterial 1T-TaS₂ ein alternatives Szenario auf. Ihnen ist es möglich die Bandstruktur der kommenden Phase von 1T-TaS₂ mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT²) ohne den Einbezug eines Hubbard U zu rekonstruieren [186]. Sie vermuten die Ursache der Ladungsordnung

²Density-functional theory: Dichtefunktionaltheorie

in der orbitalen Ordnung des Systems. Dies lässt sich mittels trARPES allein aufgrund der Reaktionsgeschwindigkeit des Systems nicht von Mott-Physik unterscheiden. Sie zeigen weiterhin, dass die Stapelung aufeinanderfolgender Dreierlagen einen starken Einfluss auf die elektronische Bandstruktur hat. Im Gegensatz zu 1T-TaS₂, welches bisher als Volumen-Mott-System galt, zeigt 1T-TaSe₂ in Volumensensitiven-Messmethoden keinerlei Anzeichen eines zusätzlichen Mott-Phasenübergangs. Allerdings ist es durchaus denkbar, dass aufgrund des Symmetriebruchs an der Oberfläche die Stapelfolge in der obersten Lage von 1T-TaSe₂ vom Volumen des Materials abweicht und somit eine ähnliche orbitale Ordnung an der Oberfläche ausprägt.

Die Reaktionszeiten der möglichen Mott-Peierls-Zustandes in 1T-TaSe₂ ordnen sich sehr gut in bereits an anderen Materialien bestimmten Zeitkonstanten ein. Es lassen sich generell drei verschiedene Formen elektronischer Ordnung unterscheiden. Zum einen der Zustand der Supraleitung, welcher generell am langsamsten auf eine optische Anregung reagiert. Hier lassen sich aufgrund der inelastischen Streuung von Cooper-Paaren an hoch-energetischen Phononen Zeiten von $\tau_{SC} = 0.4 - 10$ ps beobachten [175, 187, 188]. Die hier gefundene Reaktionszeit der Amplitudenmode passt sehr gut zu weiteren Ergebnissen zeitaufgelöster Experimente an CDW-Systemen mit einer PLD, welche ebenfalls Reaktionszeiten im Bereich $\tau_{PLD} = 100 - 400$ fs zeigen, die jeweils den Zeiten der halben Amplitudenschwingung entsprechen [88, 158, 169, 189]. Andere CDW-Systeme zeigen eher kollektives Elektronen-Verhalten, welches an die Plasma-Frequenz des Systems gekoppelt ist. Die Reaktionszeiten dieser Systeme zeigen aufgrund der zunehmenden Abschirmung von Ladungsträgern eine starke Abhängigkeit von der Anregungsdichte und somit finden sich Zeitskalen von $\tau_{Screen} = 4 - 100$ fs [87]. Die schnellsten Anregungszeiten von $\tau_{Mott} = 20 - 40$ fs, wie auch in dieser Analyse, werden in Mott-Systemen gemessen. Durch die Entstehung von kohärenten und inkohärenten Zuständen in der Mott-Energielücke bricht der Mott-Zustand zusammen [135, 190, 191]. Die Zeitskala wird dabei üblicherweise mit der Elektronen-Sprungrate, welche durch die Bandbreite W gegeben ist, in Verbindung gebracht [88, 158, 174, 192]. Allerdings sind die gefundenen Zeitskalen in Mott-Systemen, wie auch in dieser Studie, durch die Zeitauflösung des Experimentes limitiert. Es ist davon auszugehen, dass die eigentlichen Reaktionszeiten deutlich kürzer sind.

Zusammenfassung

In dieser Studie wurden die Nicht-Gleichgewichtsdynamiken eines potentiellen Peierls-Mott-Zustandes an 1T-TaSe₂ und 1T-TaS₂ mit Hilfe von NIR-Pump-XUV-Probe ARPES untersucht. Die Absorption eines ultrakurzen Laserpulses führte zur Unterdrückung der gekoppelten Ladungs- und Gitterordnung auf zwei intrinsischen Zeitskalen. Die Ladungsordnung, die durch den Mott-Übergang hervorgerufen wird und an die PLD gekoppelt ist, wird auf einer auflösungsbegrenzten, elektronischen Zeitskala von 40 Femtosekunden aufgehoben. Die PLD selbst wird durch Anregung in eine kohärente Schwingung versetzt, der sogenannten Atmungsmode des Davidsterns. Der kombinierte Peierls-Mott-Zustand bleibt selbst bei hohen Anregungsleistungen teilweise intakt. Es bildet sich ein Nicht-Gleichgewichtszwischenzustand aus Isolator und Metall. Dieser zeichnet sich durch teils gefüllte und partiell geschlossene Energielücken aus. Dieses Verhalten erlaubt Rückschlüsse auf die Hierarchie der Entstehung des Gleichgewichtszustandes. Der Peierls-Übergang

erscheint als die treibende Kraft für die Mott-Lokalisation. Dies zeigt sich vor allem durch das in dieser Arbeit zum ersten Mal beobachtete, mögliche langsame Schließen der Mott-Energielücke auf phononischer Zeitskala.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Nicht-Gleichgewichtsdynamik in $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TaS}_2$ sind in der im Folgenden abgedruckten Veröffentlichung [I] in der Zeitschrift *Faraday Discussions* (reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry) erschienen.

How fast can a Peierls–Mott insulator be melted?

C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer and K. Rossnagel*

Received 17th March 2014, Accepted 6th May 2014

DOI: 10.1039/c4fd00042k

Time- and angle-resolved extreme ultraviolet photoemission spectroscopy is used to directly determine the momentum-dependent electronic structure dynamics in the layered Peierls–Mott insulators 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂ on the sub-300 fs time scale. Extracted spectroscopic order parameters display a global two-time-scale dynamics indicating a quasi-instantaneous loss of the electronic orders and a subsequent coherent suppression of the lattice distortion on a time scale related to the frequency of the charge-density-wave amplitude mode. After one half-cycle of coherent amplitude-mode vibration, a crossover state between insulator and metal with partially filled-in and partially closed Mott and Peierls gaps is reached. The results are discussed within the wider context of electronic order quenching in complex materials.

1. Introduction

Complex materials, in which electron–electron and electron–lattice interactions are strong, exhibit some of the most intriguing phenomena in the quantum world, including (high-temperature) superconductivity, metal–insulator transitions, and ordering phenomena involving charge, orbital, spin, and lattice degrees of freedom.¹ Most of our knowledge and microscopic understanding of complex materials and their phenomena has been obtained from experimental and theoretical techniques that are applied in or near equilibrium. The non-equilibrium dynamics of complex materials, by contrast, is much less understood, yet powerful techniques and impressive results are emerging.^{2–13}

The most important experimental approach to the non-equilibrium regime is by techniques that combine two ultrashort pulses: one for pump excitation of the material and the other as a time-delayed probe. For pumping, near-infrared laser pulses are most commonly used. For probing, photon pulses in the THz to hard X-ray spectral range and electron pulses with energies of a few 10 keV are now almost routinely applied. Thus, many powerful and complementary techniques have been implemented, including time-resolved optical and photoemission spectroscopy^{14,15} as well as time-resolved X-ray and electron diffraction.¹⁶

Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24098 Kiel, Germany



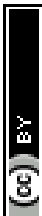
With effective temporal resolutions of a few 10 fs, these techniques offer a new perspective on complex materials because they can resolve electron and lattice dynamics at or close to the fundamental time scales of electronic processes and ionic motion in solids. The direct dynamical information can be used to temporally dissect complex phases and identify—*via* temporal discrimination—the dominant degrees of freedom, order parameters, or interactions.¹⁷ In particular, due to their distinct characteristic time scales, it is almost straightforward to separate electron–electron from electron–phonon interaction effects and coherent from incoherent phonon processes. These capabilities can provide novel insights not only into complex phases but also into thermally accessible phase transitions.^{3–5,9,12} Moreover, pump–probe techniques can be used to investigate whether and to what extent phase transitions can be coherently controlled^{2,6,11} and novel or “hidden” phases can be created that are not thermally accessible.^{7,13}

While there are now various experimental techniques available and many different complex materials have been studied, a few central recurrent questions have emerged in the field, namely: how fast and how are symmetry-broken states melted and restored? What is the nature of transient non-equilibrium states? And what can non-equilibrium dynamics teach us about the nature and origin of complex equilibrium phases?

In this work, we address these questions for a paradigmatic example, the layered Peierls–Mott insulators $1T\text{-TaX}_2$ ($X = \text{S}$ or Se), in which a large-amplitude charge-density wave (CDW) brings on a Mott transition, *i.e.*, electron–phonon and electron–electron interaction are simultaneously strong.^{18–20} The materials serve as a good reference because the ground state is sufficiently complex and generic, rather well understood, and its experimental signatures are strong. $1T\text{-TaS}_2$, in particular, has been extensively studied with time-resolved methods.^{5,13,17,21–27} Yet, the fundamental question about the speed and mechanism of the quenching of the combined Peierls–Mott-state after femtosecond laser excitation has not been investigated in depth.

Here, we use time- and angle-resolved photoemission spectroscopy (trARPES) with extreme ultraviolet (XUV) pulses from high-harmonic generation (HHG)⁹ to track the ultrafast quenching dynamics in $1T\text{-TaX}_2$ ($X = \text{S}$ or Se). Time-resolved XUV-ARPES is the ideal tool because it combines the high time resolution needed to resolve electron dynamics with the high momentum resolution and coverage needed to probe “spectroscopic order parameters” at different momenta in the electronic structure. Our focus is on the early stages (<300 fs) of the dynamics, *i.e.*, on the suppression rather than the reformation of electronic and lattice order.

Our results reveal a global two-time-scale dynamics of spectral weight and order-parameter transients indicating a quasi-instantaneous loss of Mott and CDW charge order and a subsequent coherent suppression of CDW lattice order on the time scale of the CDW amplitude mode. The resulting transient non-equilibrium state is characterized by filled-in and partially closed gaps at a relaxed periodic lattice distortion. The results are consistent with an explanation of the equilibrium Peierls–Mott state in $1T\text{-TaX}_2$ ($X = \text{S}$ or Se) in terms of a linear cause-and-effect relationship where the Peierls distortion controls the critical parameters of the Mott transition. More generally, the present work provides evidence for a phenomenological hierarchy of the time scales of electronic order-parameter quenching.



II. Materials

$1T\text{-TaS}_2$ and $1T\text{-TaSe}_2$ are isostructural layered compounds consisting of X-Ta-X ($\text{X} = \text{S}$ and Se) sandwiches.²⁸ Each atomic layer is hexagonally-packed, the coordination around each Ta atom is approximately octahedral, and the interaction between adjacent sandwiches is weak giving rise to highly anisotropic properties. Correspondingly, the electronic structure near the Fermi energy (E_F) is quasi-two-dimensional. In $1T\text{-TaS}_2$, the band structure is made up of completely filled S 3p valence bands and a partially (nominally d^1) filled Ta 5d band. The Fermi surface has elliptical electron pockets centered on the edges of the hexagonal Brillouin zone [Fig. 1(a)].^{19,29} The band structure and Fermi surface of $1T\text{-TaSe}_2$ are similar to the ones of $1T\text{-TaS}_2$, except that the hybridization between the Se 4p and Ta 5d orbitals is significantly stronger, possibly even resulting in a Fermi-level crossing of the uppermost Se 4p valence band.^{30,31}

The elliptical Fermi-surface pockets are prone to nesting [arrows in Fig. 1(a)] which in both compounds promotes the formation of an incommensurate CDW (ICCDW) considerably above room temperature. At lower temperatures, the

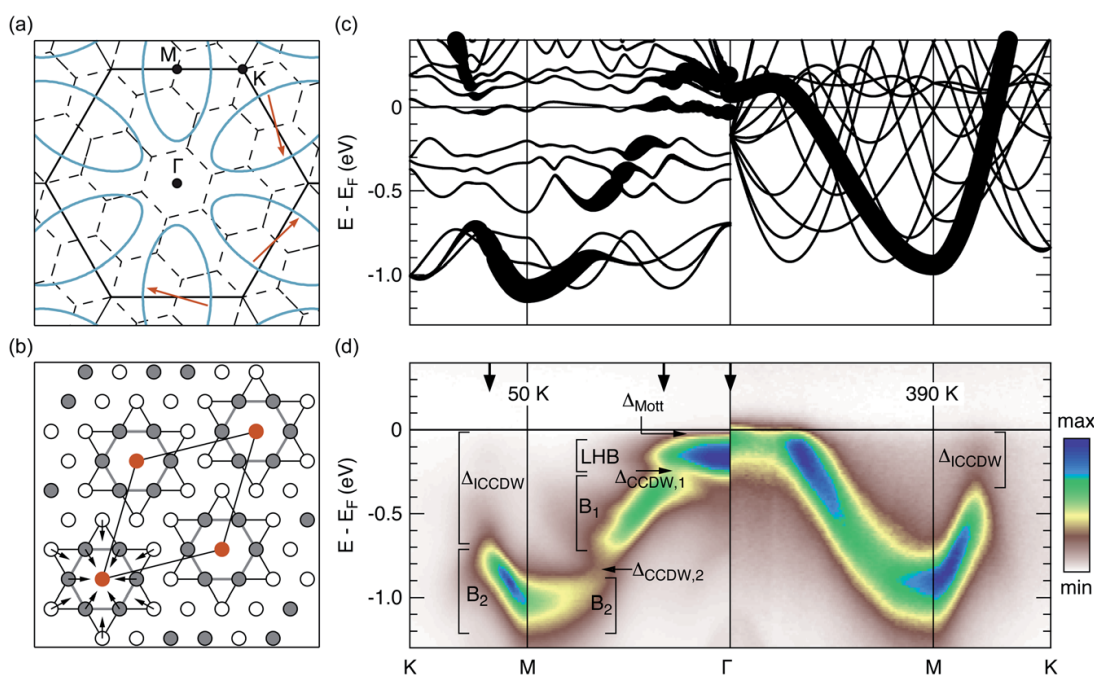


Fig. 1 Characteristic aspects of the lattice and electronic structure of $1T\text{-TaS}_2$ in connection with the commensurate $p(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ charge-density wave. (a) Brillouin zones in the normal (thick solid lines) and reconstructed (thin dashed lines) phases. The unreconstructed Ta 5d Fermi surface has elliptical pockets. Possible nesting vectors are indicated. (b) Unit cell of the periodic lattice distortion (thick lines) and "Star-of-David" clusters (thin lines) in the Ta plane. Arrows indicate the displacements of the Ta atoms from their original positions. (c) Simulated reconstructed band structure (left) and folded-out band structure (right) with Umklapp bands generated by translation through the reciprocal lattice vectors of the reconstructed phase. The spectral weight carried by the electronic states is indicated by the line thickness. (d) Measured ARPES band structure in the commensurate (left) and incommensurate (right) charge-density-wave phase (data recorded with $h\nu = 96$ eV at the indicated temperatures). Characteristic spectral signatures are labeled. Downward pointing arrows along the top axis denote the momenta at which previous trARPES measurements were performed.^{17,22,23,27}



ICCDW transforms into a commensurate one, in $1T\text{-TaS}_2$ via an intermediate nearly commensurate CDW phase. The corresponding transition temperatures are still high: $\approx 180\text{--}220$ K for $1T\text{-TaS}_2$ and ≈ 470 K for $1T\text{-TaSe}_2$.²⁸ Intriguingly, the appearance of the commensurate CDW (CCDW) is accompanied by a Mott transition in both compounds. However, transport and ARPES results indicate that only $1T\text{-TaS}_2$ becomes an insulator, whereas $1T\text{-TaSe}_2$ remains metallic.^{28,31} For $1T\text{-TaSe}_2$, it has been argued that the Mott transition is a surface effect.^{32,33}

Our focus in this work is on the Peierls–Mott ground state. Fig. 1(b) depicts the characteristic periodic lattice distortion (PLD) in the Ta plane that comes along with the formation of the $p(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ CCDW. The basic motif is a “Star-of-David” cluster consisting of a central Ta atom surrounded by two concentric 6-Ta-atom rings that are contracted towards the center.³⁴ The concomitant modulation of the conduction electron density involves electron transfer from the outer ring towards the inner atoms. The PLD and CDW amplitudes are remarkably large: $\approx 7\%$ of the in-plane lattice constant³⁴ and ≈ 0.5 electron per Ta atom,³⁵ respectively.

Accordingly, the Ta 5d electronic structure is strongly reconstructed in the CCDW phase. As shown in Fig. 1(c) for the case of $1T\text{-TaS}_2$, the occupied part of the band structure is split into submanifolds: there are two low-lying three-band submanifolds each filled with six electrons and one distinct and narrow band at E_F hosting the “13th” electron. Since this band has a small width <100 meV and is nominally half-filled, it is susceptible to a Mott–Hubbard transition.¹⁹ In the Mott state, the electrons are expected to localize preferentially on the central atom of the Star-of-David cluster.^{18,19} ARPES results have generally confirmed the CCDW-induced reconstruction of the band structure and the opening of the Mott gap predicted by theory.^{20,36–38} Fig. 1(c) and (d) particularly show how well a simple tight-binding model can capture the spectral weight redistribution measured by ARPES.²⁰

The static ARPES data of $1T\text{-TaS}_2$ shown in Fig. 1(d) (ref. 17 and 20) set the stage for the time-resolved experiments. There are three different types of spectral gaps that lend themselves as spectroscopic order parameters: the Mott gap Δ_{Mott} around Γ indicated by the spectral weight suppression between the lower Hubbard band (LHB) and E_F , the CCDW gaps $\Delta_{\text{CCDW},1}$ and $\Delta_{\text{CCDW},2}$ corresponding to the breaks in the band dispersion at about $\frac{1}{3}\overline{TM}$ and $\frac{2}{3}\overline{TM}$, and the nesting-induced ICCDW gap Δ_{ICCDW} that opens in the vicinity of the $K\text{--}M\text{--}K$ line and projects into the CCDW phase.²⁰ Complementary spectroscopic order parameters are the amounts of “coherent” spectral weight that are transferred from the gapped regions to the three submanifolds denoted LHB, B_1 , and B_2 in Fig. 1(d). We note that momentum resolution and full Brillouin-zone coverage are essential to probe the various spectral signatures.

Previous time-resolved UV- and XUV-ARPES studies on the ultrafast quenching dynamics of the Peierls–Mott state in $1T\text{-TaS}_2$ were performed under moderate to strong excitation, with absorbed pump fluences ranging from 0.135 to 2.2 mJ cm^{−2}.^{17,22,23,27} Spectroscopic order-parameter transients with single rise times were recorded at selected momenta. The focus was mostly on the time constants and not so much on the magnitude of relative intensity changes. Specifically, it was shown that Δ_{Mott} and $\Delta_{\text{CCDW},1}$ are filled in on an electronic (<30 fs) time scale, while simultaneously the intensity of the LHB is suppressed.^{17,22,23,27} On the other hand, it was shown that a partial closing of



Δ_{ICCDW} and intensity changes in the B_1 manifold take place on a vibrational (≈ 200 fs) time scale related to the frequency of the CDW amplitude mode.^{17,27} 1T-TaSe₂ has so far not been investigated by trARPES. Yet, the material may be the better suited one because of a larger LHB distance to E_F (Δ_{Mott}) and reduced complexity due to the absence of the nearly commensurate CDW phase.

III. Experiment

The trARPES experiments were performed in a pump-probe scheme with an experimental setup sketched in Fig. 2.³⁹ The fundamental laser pulses were generated by a Ti:sapphire laser (KMLabs, Griffin) and amplified *via* a multipass configuration (KMLabs, Dragon) pumped by a Nd:YAG laser (Lee Laser, LDP-200MQG). The laser system was operated at a repetition rate of 8.2 kHz and delivered near-infrared (NIR) pulses at a photon energy of $h\nu = 1.57$ eV ($\lambda = 790$ nm) with 1 mJ pulse energy and 32 fs (FWHM) pulse duration. The laser output was split into pump and probe beams using a 10/90 beam splitter.

For photoexcitation of the samples, the fundamental of the laser was used in s-polarization. The pump intensity was adjusted using a variable neutral density filter in the pump line. The diameter of the pump beam at the sample was about 300 μm (FWHM).

The probe pulses were generated in two steps. The fundamental beam first passed a 200 μm thick beta-barium borate (BBO) crystal. The resulting second harmonic ($h\nu = 3.14$ eV, $\lambda = 395$ nm) was then focused into an argon-filled commercial high-harmonic-generation (HHG) source (KMLabs, XUUS).⁴⁰ The delivered XUV pulses had a near-Gaussian beam profile, as verified by a beam profile analysis using an image intensifier. A 300 nm thick aluminum filter was used to block the residual fundamental of the laser transmitted through the HHG source. The XUV radiation was focused with a gold-coated toroidal mirror to a diameter of about 170 μm (FWHM) at the sample position, as estimated from the results of ray-tracing simulations. The factor-of-two reduction of spot size compared to the pump beam ensured that a homogeneously excited surface region was probed.

The 14th harmonic ($h\nu = 22.1$ eV) of the fundamental was used for the time-resolved measurements.⁴¹ The spectral width of the XUV pulses was measured to

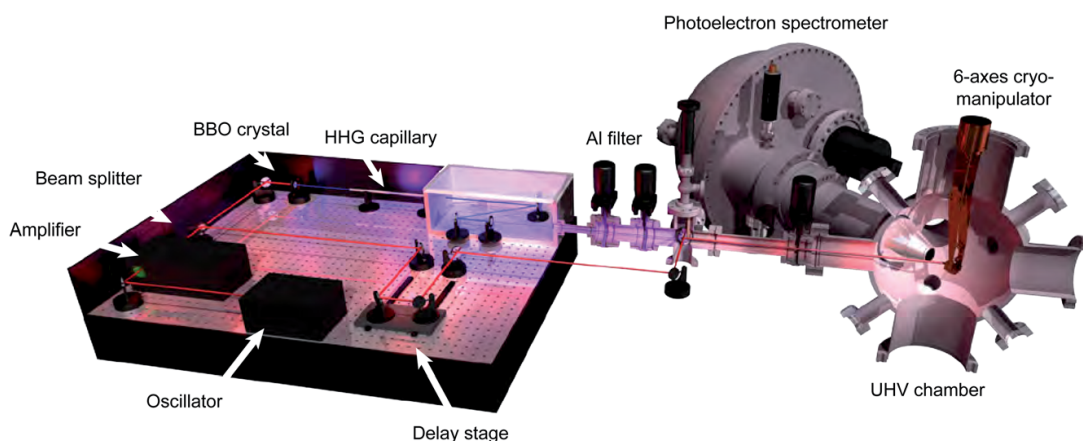


Fig. 2 Schematic illustration of the experimental setup for time-resolved high-harmonic-generation-based XUV-ARPES. Key components are labeled. For details, see text.



less than 170 meV employing a grating spectrometer. The temporal width was estimated from NIR–XUV cross-correlation measurements on the conduction-band population dynamics in a 1T-TiSe₂ sample. The quantitative analysis of the intensity transients yielded an upper limit for the XUV pulse duration of 13 fs. The probe pulses were p-polarized.

Photoemission spectra were recorded at a base pressure of 3×10^{-10} mbar with a commercial hemispherical electron spectrometer (SPECS, Phoibos 150) equipped with a 2D detection unit for parallel measurement of energy and momentum of the emitted electrons. The total energy resolution achieved in the present study was about 260 meV, determined from Fermi-edge spectra of a polycrystalline gold sample. The angular resolution of the experiment was estimated to 1.5°.

1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂ single crystals were grown from high-purity elements by chemical vapor transport using iodine as transport agent.⁴² Prior to the trARPES experiments, the sample quality was checked by electrical transport as well as high-resolution ARPES and XPS measurements. In the trARPES experiments, the samples were cleaved under ultrahigh vacuum conditions at room temperature using a scotch-tape method. During the trARPES measurements, the equilibrium sample temperature was 100 K.

IV. Results

The central results of our comparative trARPES study of the Peierls–Mott dynamics in 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂ are summarized in Fig. 3 and 4. Fig. 3 displays energy–momentum maps (top row) and energy–distribution curves (bottom row) collected at selected pump–probe delays near the center of the Brillouin zone of

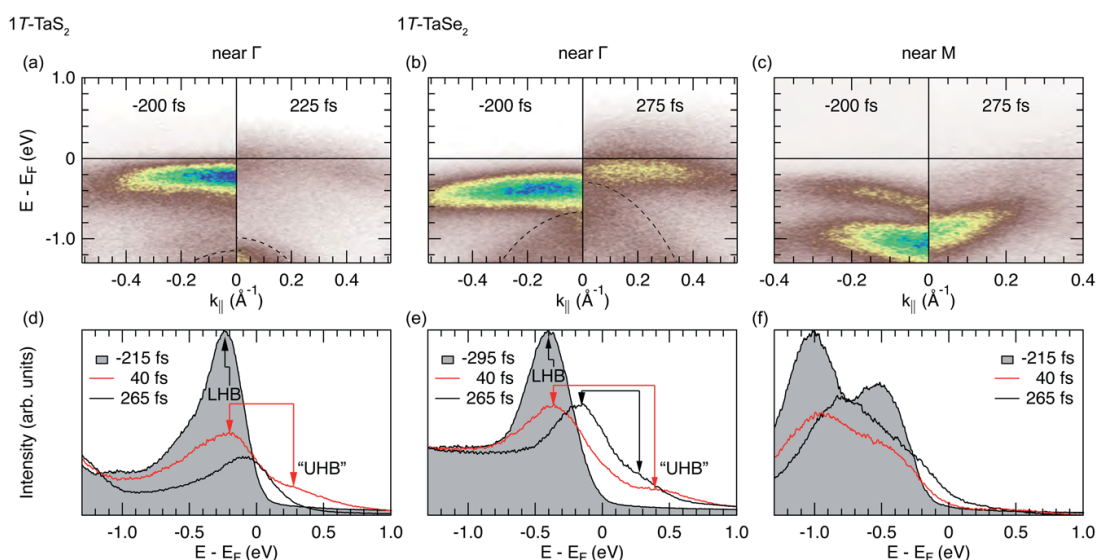
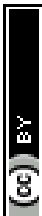


Fig. 3 ARPES snapshots of the electronic structure dynamics in 1T-TaS₂ near Γ (left column) and in 1T-TaSe₂ near Γ (middle column) and M (right column) ($T = 100$ K, $F_{\text{abs}} = 3.5$ mJ cm⁻², $h\nu_{\text{probe}} = 22.1$ eV). (a–c) Band maps before and after pumping acquired (a), (b) along the Γ – M line and (c) along the M – K line. Dashed lines in (a) and (b) are guides to the eye for the dispersion of the top of the chalcogen valence band. (d–e) Momentum-integrated energy–distribution curves at selected pump–probe delays, as obtained from band maps of the same data sets that the maps in (a–c) were taken from.



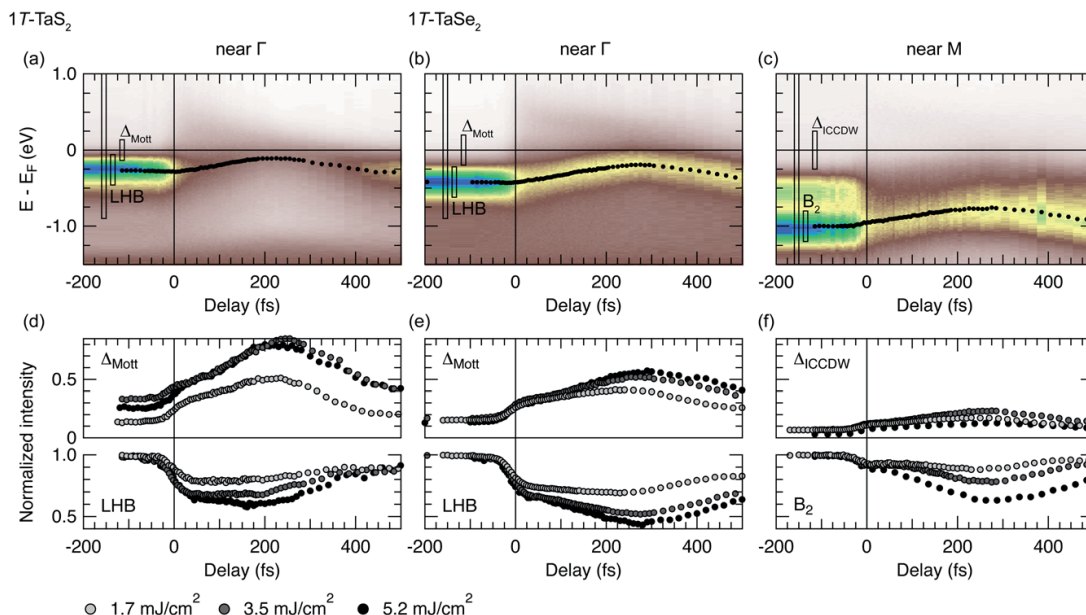


Fig. 4 Time-dependent spectral weight dynamics in 1T-TaS₂ near Γ (left column) and in 1T-TaSe₂ near Γ (middle column) and M (right column) ($T = 100$ K, $h\nu_{\text{probe}} = 22.1$ eV). (a–c) Momentum-integrated energy–distribution curves as a function of pump–probe delay ($F_{\text{abs}} = 3.5$ mJ cm^{−2}). Black dots track the time dependence of the center of mass of the spectral weight distribution. (d–e) Photoemission intensity averaged over energy intervals connected with the spectral gaps at E_F (upper panels) and the photoemission peaks (lower panels) ($F_{\text{abs}} = 1.7$ – 5.2 mJ cm^{−2}). For each spectrum, the averaged intensities were divided by the total intensity in the spectral region of the Ta 5d band and normalized to the intensity of the corresponding photoemission peak before time zero. The energy integration intervals used are indicated by boxes in (a–c).

1T-TaS₂ (left column) and near the zone center and the zone edge of 1T-TaSe₂ (right columns). Fig. 4 has the same column layout as Fig. 3 and shows the detailed time dependence of characteristic energy–distribution curves (top row) and order-parameter transients (bottom row). The electronic structure dynamics of 1T-TaS₂ near the Brillouin-zone edge has previously been reported in ref. 17. It is not shown here because it is almost identical to the one of 1T-TaSe₂.

The unpumped energy–momentum maps of 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂ acquired near Γ show the weakly dispersive LHB in excellent agreement with static ARPES results [left panels of Fig. 3(a) and (b), cf. Fig. 1(d)]. A notable difference between the two compounds is the larger LHB distance to E_F (by ≈ 200 meV) in 1T-TaSe₂. Another expected difference is the significantly reduced separation between the LHB and the (faintly visible) top of the chalcogen valence band: in 1T-TaS₂ there is a clear LHB–S 3p gap, while the LHB and the Se 4p band in 1T-TaSe₂ appear to overlap [dashed lines in Fig. 3(a) and (b)].

The time-selected Γ -point spectra depicted in Fig. 3(d) and (e) reveal the qualitatively similar dynamics of the LHB in the two compounds. At pump–probe delays ≤ 40 fs, the spectral weight carried by the LHB is quasi-instantaneously suppressed and transferred to higher energies; the spectral weight gap at E_F (Δ_{Mott}) is (incoherently) filled in and (coherent) band states above E_F become populated as indicated by a distinct shoulder in the high-energy spectral tail [red spectra in Fig. 3(d) and (e)]. We note that at the rather limited energy resolution of our experiment we find no evidence for the emergence of a mid-gap resonance as reported in ref. 23.



We tentatively attribute the band states above E_F to the upper Hubbard band (UHB). However, for 1T-TaS₂ in equilibrium it is known that the UHB may overlap with other unoccupied Ta 5d bands.²⁴ The LHB–UHB separation (*i.e.*, the Hubbard U) is about 510 meV in 1T-TaS₂, in agreement with previous trARPES results,²³ and about 790 meV in 1T-TaSe₂, which is about a factor of two larger than the value proposed in a scanning tunneling spectroscopy study.³³

After the initial quench, on a time scale of ≈ 250 fs that roughly corresponds to one half-cycle of the CDW amplitude-mode oscillation in these materials,⁴³ the suppressed LHB shifts towards E_F , thereby (partially) closing the spectral weight gap at E_F [right panels of Fig. 3(a) and (b) and black spectra in Fig. 3(d) and (e)]. Remarkably, in the case of 1T-TaSe₂, the signature of the UHB, *i.e.*, the shoulder in the high-energy tail, is still present at the longer time scale. It appears to have shifted to lower energies, suggesting that the LHB–UHB gap has been reduced to about 430 meV. However, we note that electron temperature changes at a fixed Hubbard- U may lead to a similar effect.²⁴

The unpumped energy–momentum map of 1T-TaSe₂ acquired along the Brillouin-zone edge shows the characteristic V-like dispersion of the lowest Ta 5d submanifold B₂ about the M point. It also shows a weak sign of dispersion away from E_F at the point where the gap opens [left panel of Fig. 3(c), *cf.* Fig. 1(c) and (d)]. The large (nesting-induced) spectral gap Δ_{ICCDW} is readily apparent. Inside the gap, a CDW-induced band belonging to the B₁ submanifold is observed. This “shadow” band is significantly more intense than the static ARPES data of 1T-TaS₂ in Fig. 1(d) would suggest. Possible reasons are electronic structure differences between the two compounds or a matrix-element effect due to the different photon energy used.

Upon photoexcitation, the spectral weight carried by the B₁ and B₂ bands is quasi-instantaneously suppressed and the previously split bands merge into one spectral feature [red spectrum in Fig. 3(f)]. On the longer time scale, this feature shifts towards E_F and its dispersion straightens out, but a clear spectral gap remains [right panel of Fig. 3(c) and black spectrum in Fig. 3(f)].

Fig. 4 presents the full temporal evolution of the spectral weight dynamics as a function of material and momentum. The data shown in Fig. 4(a)–(c) were obtained from time-resolved energy–momentum maps similar to those depicted in the top row of Fig. 3. The spectra were averaged over momentum intervals of $\approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ to improve the statistics of the extracted photoemission intensity transients that are shown in Fig. 4(d)–(f). The photoemission intensity transients represent the temporal evolution of the spectral weight in energy intervals that correspond to the spectral (gap, peak) combinations (Δ_{Mott} , LHB) [Fig. 4(d) and (e)] and (Δ_{ICCDW} , B₂) [Fig. 4(f)].

The energy–time maps in Fig. 4(a)–(c) vividly illustrate the general, *i.e.*, material- and momentum-independent, two-step dynamics: a quasi-instantaneous suppression of spectral weight is followed by a continuous spectral weight shift towards E_F within 195–280 fs. The fast process occurs on a sub-vibrational (electronic) time scale on the order of the temporal resolution of the experiment; the time constant of the slower component agrees with measured half-cycle times of the CDW amplitude mode (203–224 fs in 1T-TaS₂ (ref. 21–23, 43 and 44) and 222–265 fs in 1T-TaSe₂ (ref. 43)), consistent with a displacive excitation of a coherent vibration of that mode.



All spectroscopic order-parameter transients shown in Fig. 4(d)–(f) also clearly display the two-time-scale dynamics. Initially, spectral weight is promptly transferred from the spectral peaks to the spectral gap regions resulting in the sharp (sub-40 fs) intensity drops and rises, respectively. Subsequently, the intensity changes reflect the shifting of the spectral peaks. The intensity changes become slower and the maximum intensity gains and losses are reached after one half-cycle oscillation of the amplitude mode. When the excitation density is increased, these half-cycle durations become longer, indicating a softening of the CDW amplitude mode. The fast component of the dynamics, on the other hand, remains within the resolution limit.

The peak intensity transients in the lower panels of Fig. 4(d)–(f) additionally display systematic excitation density-dependent amplitude changes. Upon stronger excitation, the amplitude of the amplitude-mode oscillation becomes larger resulting in larger peak shifts out of the fixed energy windows and thus larger spectral weight losses. This behavior is expected and consistent with the fact that the PLD is not completely suppressed, even for the high excitation densities applied here.

The amplitude of the fast, electronic component is more dependent on momentum than on fluence. Near M , where only CDW dynamics is probed, the intensity of the B_2 peak promptly drops by about 10%, independent of the fluence. By contrast, near Γ , where mostly Mott dynamics is probed, the initial relative intensity losses of the LHB are larger and wider spread, about 20–35%. Remarkably, the 20% intensity quench in $1T\text{-TaS}_2$ at the lowest fluence of 1.7 mJ cm^{-2} agrees with the value reported in ref. 22 and 23 where the absorbed fluence was more than one order of magnitude lower. We attribute both intensity quenches, the one of the LHB near Γ and the one of the B_2 band near M , to the loss of coherent spectral weight resulting from the suppression of charge order of the Mott component and the CDW component, respectively.

Our results thus confirm the general scenario that has emerged from previous trARPES work according to which the charge and lattice orders are suppressed on their own distinct time scales.^{17,22,23,27} However, novel important aspects are added to that scenario here, namely, the global character of the two-time-scale dynamics and the possible change of the Hubbard U in response to the coherent amplitude-mode oscillation.

V. Discussion

Fig. 5 shows a simple density-of-states scheme that summarizes our trARPES results on the ultrafast electronic structure dynamics in $1T\text{-TaX}_2$ ($X = \text{S}$ and Se). After femtosecond laser excitation, the strongly reconstructed band structure with clear Peierls and Mott gaps [Fig. 5(a)] is melted on two distinct time scales *via* two distinct non-equilibrium states. The photoexcited state at $t \lesssim 40 \text{ fs}$ is characterized by filled-in Mott and Peierls gaps and subbands carrying less coherent spectral weight [Fig. 5(b)]. The charge orders associated with Mott localization and CCDW formation are suppressed, whereas the PLD is still frozen. The state is highly non-thermal: neither the electron–phonon system nor the electron system itself will be thermalized. The second state, attained at $t \approx 200 \text{ fs}$, also is a crossover state between insulator and metal [Fig. 5(c)]. However, now the gaps are not only filled-in, but they are partially closed. The lattice order had time to relax



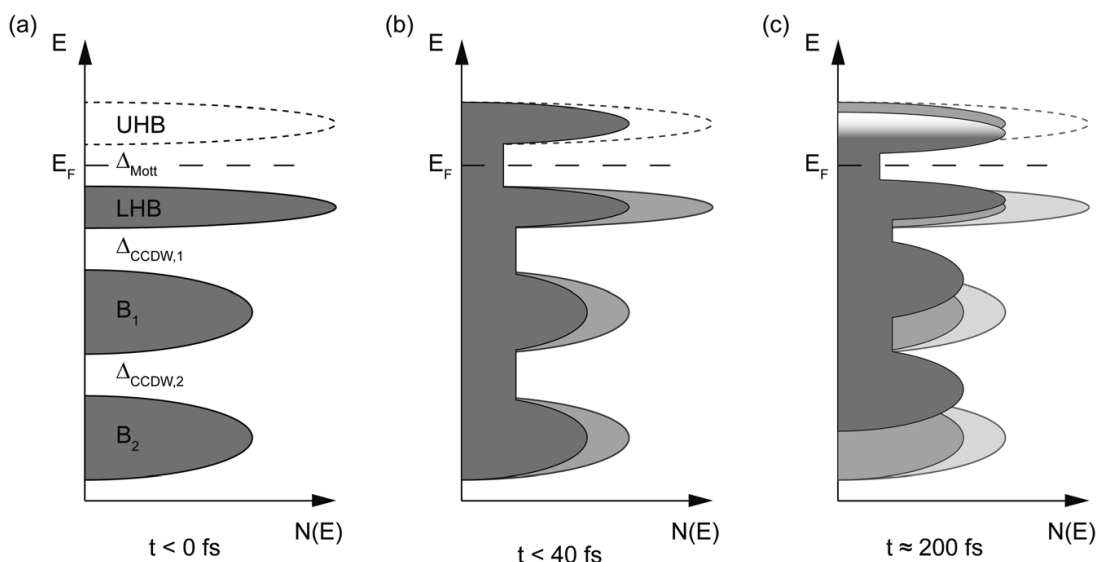


Fig. 5 Schematic representation of the ultrafast electronic structure dynamics in 1T-TaX₂ (X = S or Se) as seen by trARPES. (a) Peierls–Mott ground state where the density of states below E_F exhibits three distinct peaks separated by CDW-induced gaps. The peaks directly below and above E_F are the lower and upper Hubbard band peak, respectively. The gap at E_F is the Mott gap. (b) Non-equilibrium state immediately following photoexcitation. Density-of-states peaks are suppressed and gaps are partially filled in. (c) Non-equilibrium state after about one half-cycle of a coherent amplitude-mode oscillation. Density-of-states peaks are shifted towards E_F and gaps are partially closed.

coherently so that in addition to the quenched charge orders the PLD will be partially suppressed. The electrons could be expected to have thermalized, but the electron temperature will be vastly higher than the lattice temperature.

These results readily provide answers to the three general questions raised in the introduction. First, regarding the speed limit and mechanism of the Peierls–Mott-state melting investigated here, we can conclude that the Peierls–Mott state as a whole—displaying strongly coupled charge and lattice orders—cannot be melted faster than the ions can move coherently. The speed limit for the quenching of this state is thus set by the duration of the relevant lattice vibrational mode. This mode is the CDW amplitude mode. In other words, the bottleneck of the melting process is the coherent breathing motion of the Star-of-David clusters [Fig. 1(b)] that is triggered by the femtosecond laser excitation.

Second, as to the nature of the transient non-equilibrium states, we find that from a spectroscopic viewpoint the crossover state at $t \approx 200$ fs appears similar to an equilibrium strong-coupling CDW state above the mean-field transition temperature: both states are characterized by smeared, partially closed, but persistent energy gaps (“pseudogaps”). However, the nature of these states is very different. In the non-equilibrium case, we have a hot, disordered electron system decoupled from a coherently fluctuating, but still long-range ordered lattice distortion. The equilibrium state, by contrast, exhibits strongly coupled, but fluctuating short-range electronic and lattice orders.^{20,45}

Third, concerning the implications on the equilibrium ground state, we can conclude that the trARPES results are generally consistent with the model described in Sec. II. The Peierls–Mott transition in 1T-TaX₂ (X = S or Se) is not a chicken-and-egg problem. It is the CCDW distortion that drives the Mott



transition by controlling the degree of localization on the 13th Ta atom in the center of the Star-of-David cluster.^{18,19} Our results may provide direct evidence for this linear cause-and-effect relationship in that they seem to indicate a reduction of the Hubbard U following the coherent reduction of the PLD amplitude. We note that a vibrational modulation of the Hubbard U has recently also been demonstrated in a time-resolved optical spectroscopy study on an organic Mott insulator.⁴⁶

Finally, we place our results in the wider context of ultrafast photo-induced melting of electronic orders. Fig. 6 presents an overview of measured gap quenching times obtained by time-resolved optical and photoemission spectroscopy from a variety of materials comprising superconductors, CDW systems, and Mott insulators. The data are compiled from ref. 8–10, 17, 27 and 47–51 and plotted as a function of excitation density. The quenching times for 1T-TaSe₂ determined in this work are included. The higher sensitivity of time-resolved optical spectroscopy compared to trARPES is immediately seen in the generally lower excitation densities employed in the optical spectroscopy studies.

The plot reveals a phenomenological temporal hierarchy that reflects the distinct characteristic time scales of different processes dominating in the destruction of the three different forms of electronic order.

The quenching times of superconducting states are the slowest, in the range of 0.4–10 ps. This is because the energy transfer from the photo-excited hot carriers to the superconducting condensate is generally inefficient and incoherent. The hot carriers generate a dense population of high-energy (“ 2Δ ”) phonons and these phonons subsequently provide the dominant inelastic scattering channel for Cooper-pair breaking.⁴⁸ The quenching time is thus related to an empirical pair-breaking rate.

In CDW systems, as has also been shown in this work, there are two distinct quenching time scales: a slow, vibrational one of about 100–400 fs, and a fast, electronic one on the order of 20–100 fs. The two time scales reflect the fact that a

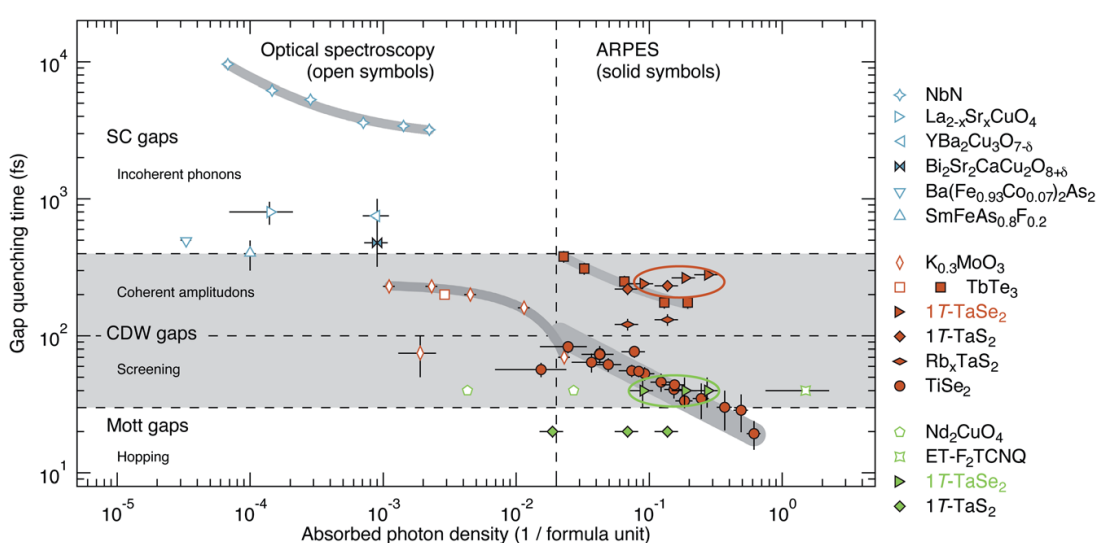


Fig. 6 Quenching times of electronic order parameters as a function of excitation density, as measured by time-resolved optical and photoemission spectroscopy for various superconductors, charge-density-wave systems, and Mott insulators. Data compiled from ref. 8–10, 17, 27 and 47–51. The results of this work are highlighted by ellipses.



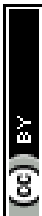
CDW has two components: a lattice component, the PLD, and an electronic component, the periodic modulation of the conduction-electron density. The relevant collective mode mapping the PLD onto the undistorted lattice is the CDW amplitude mode, and indeed for all systems shown the measured lattice quenching time corresponds well to the half-cycle time of the amplitude mode. Collective electron behavior, on the other hand, is generally related to the plasma frequency. The plasma frequency may therefore be expected to set the time scale on which the electronic component of a CDW is suppressed.⁹ Layered CDW materials of the dichalcogenide family display plasmon energies between 40–140 meV (1T-TaSe₂ (ref. 52)) and 1.05 eV (2H-TaSe₂ (ref. 53)) which indeed spans a range of screening times of 4–100 fs. Nonetheless, it is fair to say that the connection between screening and CDW quenching is not yet well established experimentally.

Lastly, Mott-gap quenching appears to be connected with the fastest rise times of about 20–40 fs. Effectively it will be even faster as typical experimental time resolutions are limited to a few 10 fs. The ultrafast collapse of the Mott gap proceeds *via* the buildup of coherent or incoherent mid-gap states^{22–24} and the time scale is commonly associated with the fundamental electron hopping rate as given by the bandwidth W .^{8,17,27} However, as suggested in Fig. 5(c), one can also imagine a scenario in which a coherent lattice vibration modulates the parameters U and W such that the system is driven into the metallic regime. The quenching dynamics would then exhibit a slower, vibrational component, similar to the case of a CDW.

Collectively, the data of Fig. 6 corroborate a central motivation for time-resolved studies: the possibility to discriminate fundamental electronic and phononic processes in the time domain. They also show that there is room at the bottom for improved time resolution. The true time scales of the fast electronic processes have not yet been measured.

VI. Conclusion

In summary, time-resolved NIR pump-XUV probe ARPES has allowed us to study the non-equilibrium dynamics of the isoelectronic Peierls–Mott states of 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂ in the strong excitation regime. Femtosecond laser excitation in the mJ cm^{−2} range suppresses the coupled electron-lattice orders on two distinct time scales. The two charge orders due to Mott localization and the electronic component of the CDW, respectively, are quenched on a resolution-limited electronic time scale, possibly connected with hopping and screening processes. The lattice component of the CDW order, on the other hand, is coherently diminished on a vibrational time scale corresponding to the half-cycle time of the CDW amplitude mode. The Peierls–Mott state is not melted completely, even at the high excitation densities applied. The transient non-equilibrium state is a crossover state between insulator and metal. The Mott and Peierls gaps remain pseudo-gapped; they are filled-in and only partially closed. Overall, the results are consistent with an equilibrium phase-transition mechanism in which the CDW is the driver of the Mott transition. Moreover, the experimentally observed global two-time-scale dynamics fits into a general phenomenological hierarchy of the time scales involved in the quenching dynamics of electronically ordered states.



So, how fast can a Peierls–Mott insulator be melted? The bottleneck of the photo-induced melting process is the suppression of the PLD and the fastest way to get through this bottleneck is coherent lattice relaxation along the coordinate of the CDW amplitude mode. The period of the amplitude-mode oscillation (or a fraction thereof) thus defines the speed limit of the melting process. The bottleneck time scale for $1T\text{-TaS}_2$ and $1T\text{-TaSe}_2$ directly determined here is $\approx 200\text{--}300$ fs.

Two immediate questions emerge from the presented trARPES results: can the Peierls–Mott state in $1T\text{-TaS}_2$ and $1T\text{-TaSe}_2$ be completely melted non-thermally? And does the (resolution-limited) quenching of the two different electronic orders happen on two different time scales? Both problems provide a challenge for trARPES experiments. The first one requires the use of even higher excitation densities than the ones applied here; the second one calls for sub-10 fs time resolution. In both directions, the price to be paid will be spectral resolution—because of pump-induced space-charge broadening and the time-bandwidth product, respectively. Yet, the strong spectroscopic signatures, specifically the large separation of the LHB from E_F in $1T\text{-TaSe}_2$, may make these experiments feasible.

Acknowledgements

This work was supported by the DFG *via* grant BA 2177/9-1 and by the BMBF *via* grant 05K10FK4.

References

- 1 E. Dagotto, *Science*, 2005, **309**, 257.
- 2 M. Rini, R. Tobey, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. W. Schoenlein and A. Cavalleri, *Nature*, 2007, **449**, 72.
- 3 F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J.-H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. R. Fisher and Z.-X. Shen, *Science*, 2008, **321**, 1649.
- 4 R. Yuzupov, T. Mertelj, V. V. Kabanov, S. Brazovskii, P. Kusar, J.-H. Chu, I. R. Fisher and D. Mihailovic, *Nat. Phys.*, 2010, **6**, 681.
- 5 M. Eichberger, H. Schäfer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demsar, H. Berger, G. Moriena, G. Sciaini and R. J. D. Miller, *Nature*, 2010, **468**, 799.
- 6 D. Fausti, R. I. Tobey, N. Dean, S. Kaiser, A. Dienst, M. C. Hoffmann, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi and A. Cavalleri, *Science*, 2011, **331**, 189.
- 7 H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyanagi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S. Adachi, T. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano and S. Koshihara, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 101.
- 8 S. Wall, D. Brida, S. R. Clark, H. P. Ehrke, D. Jaksch, A. Ardavan, S. Bonora, H. Uemura, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Okamoto, G. Cerullo and A. Cavalleri, *Nat. Phys.*, 2011, **7**, 114.
- 9 T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L. Miaja Avila, M. Kalläne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel and M. Bauer, *Nature*, 2011, **471**, 490.
- 10 C. L. Smallwood, J. P. Hinton, C. Jozwiak, W. Zhang, J. D. Koralek, H. Eisaki, D.-H. Lee, J. Orenstein and A. Lanzara, *Science*, 2012, **336**, 1137.



- 11 K. W. Kim, A. Pashkin, H. Schäfer, M. Beyer, M. Porer, T. Wolf, C. Bernhard, J. Demsar, R. Huber and A. Leitenstorfer, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 497.
- 12 S. de Jong, R. Kukreja, C. Trabant, N. Pontius, C. F. Chang, T. Kachel, M. Beye, F. Sorgenfrei, C. H. Back, B. Bräuer, W. F. Schlotter, J. J. Turner, O. Krupin, M. Doehler, D. Zhu, M. A. Hossain, A. O. Scherz, D. Fausti, F. Novelli, M. Esposito, W. S. Lee, Y. D. Chuang, D. H. Lu, R. G. Moore, M. Yi, M. Trigo, P. Kirchmann, L. Pathey, M. S. Golden, M. Buchholz, P. Metcalf, F. Parmigiani, W. Wurth, A. Föhlisch, C. Schüßler-Langeheine and H. A. Dürr, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 882.
- 13 L. Stojchevska, I. Vaskivskiy, T. Mertelj, P. Kusar, D. Svetin, S. Brazovskii and D. Mihailovic, *Science*, 2014, **344**, 177.
- 14 D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. A. Trugman, A. J. Taylor and A. D. Averitt, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2006, **75**, 011006.
- 15 U. Bovensiepen and P. S. Kirchmann, *Laser Photonics Rev.*, 2012, **6**, 589.
- 16 R. J. D. Miller, *Science*, 2014, **343**, 1108.
- 17 S. Hellmann, T. Rohwer, M. Kalläne, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer and K. Rossnagel, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1069.
- 18 P. Fazekas and E. Tosatti, *Philos. Mag. B*, 1979, **39**, 229.
- 19 K. Rossnagel and N. V. Smith, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 073106.
- 20 K. Rossnagel, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 213001.
- 21 J. Demsar, L. Forró, H. Berger and D. Mihailovic, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2002, **66**, 041101(R).
- 22 L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges and M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 067402.
- 23 L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, M. Wolf, H. Berger, S. Biermann and A. Georges, *New J. Phys.*, 2008, **10**, 053019.
- 24 J. K. Freericks, H. R. Krishnamurthy, Y. Ge, A. Y. Liu and T. Pruschke, *Phys. Status Solidi B*, 2009, **246**, 948.
- 25 S. Hellmann, M. Beye, C. Sohrt, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Kalläne, M. Marczyński-Bühlöw, F. Hennies, M. Bauer, A. Föhlisch, L. Kipp, W. Wurth and K. Rossnagel, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 187401.
- 26 N. Dean, J. C. Petersen, D. Fausti, R. I. Tobey, S. Kaiser, L. V. Gasparov, H. Berger and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 016401.
- 27 J. C. Petersen, S. Kaiser, N. Dean, A. Simoncig, H. Y. Liu, A. L. Cavalieri, C. Cacho, I. C. E. Turcu, E. Springate, F. Frassetto, L. Poletto, S. S. Dhesi, H. Berger and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 177402.
- 28 J. A. Wilson, F. J. Di Salvo and S. Mahajan, *Adv. Phys.*, 1975, **24**, 117.
- 29 M. Bovet, D. Popović, F. Clerc, C. Koitzsch, U. Probst, E. Bucher, H. Berger, D. Naumović and P. Aepli, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 125117.
- 30 F. Clerc, M. Bovet, H. Berger, L. Despont, C. Koitzsch, O. Gallus, L. Patthey, M. Shi, J. Krempasky, M. G. Garnier and P. Aepli, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**, 3271.
- 31 R. Ang, Y. Miyata, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, Y. Liu, W. J. Lu, Y. P. Sun and T. Takahashi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 115145.



- 32 L. Perfetti, A. Georges, S. Florens, S. Biermann, S. Mitrovic, H. Berger, Y. Tomm, H. Höchst and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 166401.
- 33 S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti, L. Perfetti, H. Berger and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 036405.
- 34 R. Brouwer and F. Jellinek, *Phys. B*, 1980, **99**, 51.
- 35 M. Eibschutz, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, **45**, 10914.
- 36 B. Dardel, M. Grioni, D. Malterre, P. Weibel, Y. Baer and F. Lévy, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, **45**, 1462(R).
- 37 L. Perfetti, T. A. Gloor, F. Mila, H. Berger and M. Grioni, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **71**, 153101.
- 38 R. Ang, Y. Tanaka, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, L. J. Li, W. J. Lu, Y. P. Sun and T. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 176403.
- 39 S. Mathias, L. Miaja-Avila, M. M. Murnane, H. Kapteyn, M. Aeschlimann and M. Bauer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 083105.
- 40 A. Rundquist, C. G. Durfee III, Z. Chang, C. Herne, S. Backus, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn, *Science*, 1998, **280**, 1412.
- 41 S. Eich, A. Stange, A. V. Carr, J. Urbancic, T. Popmintchev, M. Wiesenmayer, K. Jansen, A. Ruffing, S. Jakobs, T. Rohwer, S. Hellman, C. Chen, P. Matyba, L. Kipp, K. Rossnagel, M. Bauer, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. Mathias and M. Aeschlimann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2014, DOI: 10.1016/j.elspec.2014.04.013.
- 42 F. J. Di Salvo, R. G. Maines, J. V. Waszczak and E. Schwall, *Solid State Commun.*, 1974, **14**, 497.
- 43 S. Sugai, *Phys. Status Solidi B*, 1985, **129**, 13.
- 44 T. Onozaki, Y. Toda, S. Tanda and R. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**, 870.
- 45 W. L. McMillan, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1977, **16**, 643.
- 46 S. Kaiser, S. R. Clark, D. Nicoletti, G. Cotugno, R. I. Tobey, N. Dean, S. Lupi, H. Okamoto, T. Hasegawa, D. Jaksch and A. Cavalleri, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 3823.
- 47 L. Stojchevska, P. Kusar, T. Mertelj, V. V. Kabanov, Y. Toda, X. Yao and D. Mihailovic, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **84**, 180507(R).
- 48 M. Beck, M. Klammer, S. Lang, P. Leiderer, V. V. Kabanov, G. N. Gol'tsman and J. Demsar, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 177007.
- 49 A. Tomeljak, H. Schäfer, D. Städter, M. Beyer, K. Biljakovic and J. Demsar, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 066404.
- 50 F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, J.-H. Chu, D. H. Lu, L. Rettig, M. Wolf, I. R. Fisher and Z.-X. Shen, *New J. Phys.*, 2011, **13**, 063022.
- 51 H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa and Y. Tokura, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83**, 125102.
- 52 G. Li, W. Z. Hu, D. Qian, D. Hsieh, M. Z. Hasan, E. Morosan, R. J. Cava and N. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 027404.
- 53 A. König, R. Schuster, M. Knupfer, B. Büchner and H. Berger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **87**, 195119.



5 Tiefenabhängige Photoelektronenspektroskopie an $1T\text{-TaSe}_2$

Die physikalischen Ordnungsphänomene in komplexen Materialien, wie zum Beispiel CDW oder SC, basieren auf langreichweitiger Ordnung im Kristall. Treten diese Effekte durch einen Phasenübergang in Erscheinung, wird meist der gesamte Kristall in seiner Ladungs-, Spin- oder der geometrischen Struktur verändert. Mit voranschreitender Miniaturisierung in der Halbleiterindustrie gewinnen Effekte an Grenzschichten oder an der Oberfläche von Materialien bei dem Design von neuen elektronischen Bauelementen immer mehr an Bedeutung. Gerade vor diesem Hintergrund rücken Materialien, deren Oberflächenleitfähigkeit sich zum Beispiel durch das Einbringen zusätzlicher Ladungsträger oder durch Variation inter-atomarer Abstände beeinflussen lassen, immer stärker in den Fokus der aktuellen Forschung [6,7].

Es liegt nun nahe, Methoden zu entwickeln, die es ermöglichen, die Unterschiede zwischen der Oberfläche und dem Volumen des Materials unter möglichst vergleichbaren Bedingungen und Analyseparametern zu untersuchen. Ein Ansatz ist es, die Volumensensitivität der PES durch Verwendung hoher Photonenenergien (HAXPES) zu variieren.

Dieser Umstand soll in der folgenden Studie genutzt werden, um die Tieftemperaturphase von $1T\text{-TaSe}_2$, welche bereits Gegenstand der Untersuchung des vorangegangenen Kapitels 4 war, genauer zu verstehen. Diese Phase unterhalb einer Probertemperatur von $T \approx 270\text{ K}$, zeichnet sich durch eine starke Reduktion der Zustandsdichte am Fermi-niveau aus. Wie in Kapitel 2.3 ausführlich dargelegt, wird dieser Phasenübergang mit der Ausbildung eines Mott-Zustandes interpretiert [58,59]. Da allerdings die elektrische Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur auf ein metallisches Verhalten des Kristalls deutet, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesem Phasenübergang lediglich um einen Oberflächeneffekt handelt. Diese Annahme soll in der folgenden Studie durch Untersuchung der Ta-4*f*-Rumpfniveaus bestätigt werden. Deren Aufspaltung eignet sich, wie ebenfalls in Kapitel 2.3 vorgestellt, als Ordnungsparameter für die Amplitude und Phasenkohärenz der CDW in $1T\text{-TaSe}_2$ und $1T\text{-TaS}_2$ [66,67,193]. Der Argumentation von Rosnagel und Smith folgend ermöglicht eine Erhöhung der Amplitude der Ladungsdichtewelle die Lokalisation der Elektronen am Zentralatom des Davidsterns [178]. Demzufolge kommt es zu einer verminderten orbitalen Wechselwirkung zwischen eben diesen Zentralatomen und somit zu einer Verkleinerung der Bandbreite deren Ta-5*d*-Bänder. Die Reduktion der Bandbreite stellt nun die Möglichkeit zum Auftreten eines Mott-Phasenübergangs bereit [178]. Ziel dieser Studie ist es, die Aufspaltung der Ta-4*f*-Rumpfniveaus in Abhängigkeit der Probertiefe zu analysieren.

In diesem Kapitel werden zunächst die Parameter der drei verwendeten Experimentierstationen dargelegt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Messungen der Ta-4*f*-

Rumpfniveaus aufgezeigt und ein Modell zu deren Anpassung vorgestellt. Es folgt die Interpretation der Anpassungsparameter. Hierbei wird im Detail auf die Zuordnung einer Oberflächenempfindlichkeit zu den einzelnen Spektren eingegangen und die Analyse der Parameter in Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit dargelegt. Die Darstellung wird am Schluss des Kapitels durch ein Modell zur Parametrisierung der Ladungsdichtewelle in 1T-TaSe₂ abgerundet.

5.1 Beschreibung der Synchrotron-Experimentierstationen

In Kapitel 3.1 wird die Oberflächenempfindlichkeit der PES diskutiert. Die Ausdringtiefe der Elektronen ist abhängig von ihrer IMFP. Das Ziel dieser Studie ist, durch Wahl verschiedener Photonenenergien (und damit einhergehend verschiedener kinetischer Energien) die Unterschiede in der elektronischen Struktur zwischen der Oberfläche und dem Volumen von 1T-TaSe₂ zu untersuchen. Diese Experimente erfordern wohldefinierte möglichst monochromatische Strahlung über eine weite Spanne von Photonenenergien. Dies lässt sich nur an Synchrotronstrahlungsquellen realisieren. In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Experimentierstationen an zwei verschiedenen Synchrotronforschungszentren genutzt. Dies ermöglichte einen Bereich an Photonenenergien von $h\nu = 80 \text{ eV}$ bis $h\nu = 6000 \text{ eV}$ zu verwenden.

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Proben aus der gleichen Zucht betrachtet. Die Charakterisierung der 1T-TaSe₂-Proben wird in Kapitel 2.3 beschrieben. Für die Messungen mit geringen Photonenenergien wurde die Experimentierstation *1³-ARPES* am *UE-112-PGM-b* Strahlrohr der *BESSY-II*-Synchrotronforschungseinrichtung in Berlin genutzt [194, 195]. Die Untersuchungen mit mittleren und höchsten Photonenenergien fanden am *PERTA-III*-Speicherring des *DESY*¹ in Hamburg statt. Die beiden genutzten Experimentierstationen sind *ASPHERE*² *III* am *P04*-Strahlrohr und *HAXPES* am *P09*-Strahlrohr [196, 197].

Gegenstand der Untersuchung sind die Ta-4*f*-Rumpfniveaus in 1T-TaSe₂, deren Bindungsenergie knapp oberhalb von 20 Elektronenvolt liegen. Der Basisdruck in allen Experimentierstationen war besser als $p \lesssim 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht der gewählten experimentellen Parameter:

An der *1³-ARPES*-Endstation fällt das Licht unter einem Winkel von 45° mit linearer Polarisation auf die Probe. Der Strahl hat an der Probenposition einen Durchmesser von 250 μm. Zur Analyse der Elektronen ist die Station mit einem *SCIENTA-R4000*-Spektrometer ausgerüstet. Die experimentelle Energieauflösung wurde anhand einer polykristallinen Goldprobe auf $\Delta E \leq 5 \text{ meV}$ bestimmt.

Die Untersuchungen mit mittleren Photonenenergien an der *ASPHERE III*-Endstation wurden mit zirkularer Polarisation unter einem Einfallswinkel von 70° gegenüber der Probennormalen vorgenommen. Dies resultierte in einem Strahldurchmesser von 1 mm mal 25 μm. Auch hier kommt ein *SCIENTA-R4000*-Spektrometer zum Einsatz und die experimentelle Energieauflösung wurde mit $\Delta E \approx 80 \text{ meV}$ und $\Delta E \approx 320 \text{ meV}$ für die verschiedenen Photonenenergien von $h\nu = 265 \text{ eV}$ und $h\nu = 1600 \text{ eV}$ abgeschätzt. Zur

¹Deutsches Elektronen-Synchrotron

²*Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution*: winkelauflösendes Spektrometer für Photoelektronen mit hoher Energieauflösung

Experiment	1^3 -ARPES	ASPHERE III (P04)	HAXPES (P09)
Photonenenergien / eV	80, 90	265, 1600	6000
Detektionswinkel / °	0	10, 60	5, 70
Strahldurchmesser / μm	250	1000 x 25	400, 1000
Polarisation	linear	zirkular	linear
Temperatur / K	1	31	33
Energieauflösung / meV	5	80, 320	220

Tabelle 5.1: Übersicht der Messparameter der unterschiedlichen Experimentierstationen

Untersuchung verschiedener Austrittswinkel kann das Spektrometer bei fester Einstrahlgeometrie um die Probe gedreht werden.

Die HAXPES-Messungen fanden am P09-Strahlrohr statt. Die Polarisation wurde linear gewählt und der Einstrahlwinkel des Lichtes beträgt 5° beziehungsweise 70° gegenüber der Probenoberfläche. Die verschiedenen Einstrahlwinkel sind nötig, da in diesem experimentellen Aufbau verschiedene Austrittswinkel durch Rotation der Probe um den Azimutalwinkel realisiert werden. Hierbei ergeben sich Strahldurchmesser von $400\ \mu\text{m}$, beziehungsweise 1 mm. Zur Analyse der Photoelektronen wird ein SPECS-Phoibos-225-Spektrometer eingesetzt. Die experimentelle Energieauflösung wird mit $\Delta E \approx 220\ \text{meV}$ abgeschätzt.

5.2 Tiefenabhängige Analyse der Ta-4f-Spektrallinien

Die gemessenen Ta-4f-Rumpfniveauspektren sind in Abbildung 5.1 für die verschiedenen Photonenergien und Austrittswinkel abgebildet. Die Energieachse wurde dabei mit einer Goldreferenz anhand der Au-4f-Rumpfniveaus oder der Lage der Fermikante referenziert. Die Spektren sind jeweils um einen konstanten Untergrund bereinigt und ihre Intensität normiert. Klar zu erkennen sind die Spin-Orbit-Aufspaltung von $\Delta E_{SO} \approx 1.91\ \text{eV}$ in die Ta-4f_{7/2}- und Ta-4f_{5/2}-Spektrallinien und die zusätzliche kleinere Aufspaltung, welche durch die CDW verursacht wird. Darüber hinaus lässt sich in den höchst aufgelösten Spektren eine leichte Schulter bei größeren Bindungsenergien ausmachen, welche in der Grafik durch einen Pfeil hervorgehoben ist.

Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, ist die Aufspaltung der Ta-4f-Rumpfniveaus ein Ordnungsparameter für die Ausprägung und im Speziellen für die Amplitude und die Phasenkohärenz der CDW [66, 67, 193]. Ziel dieser Studie ist es, diese Aufspaltung in Abhängigkeit der Probertiefe zu analysieren und durch die Wahl eines geeigneten Modells zur Erklärung der Spektren auch genauere Informationen über die elektronische Zustandsdichte in unterschiedlichen Tiefen der Probe zu gewinnen.

Während der Analyse hat sich gezeigt, dass die Spektren mit niedrigerer Energieauflösung durchaus mit dem Doniach-Šunjić-Modell zu beschreiben sind, jedoch die höchst aufgelösten Spektren ein genaueres Modell erfordern. Im folgenden Unterkapitel werden daher die Einflüsse der Zustandsdichte und der daraus zu berechnenden kombinierten Zustandsdichte (JDOS) auf die Linienform in der XPS aufgezeigt werden. Zunächst erfolgt eine kurze theoretische Einführung, welche die verschiedenen Einflüsse auf die endgültige Linienform aufzeigt [68, 133]. Im Anschluss wird der Spezialfall des Modells von Doniach

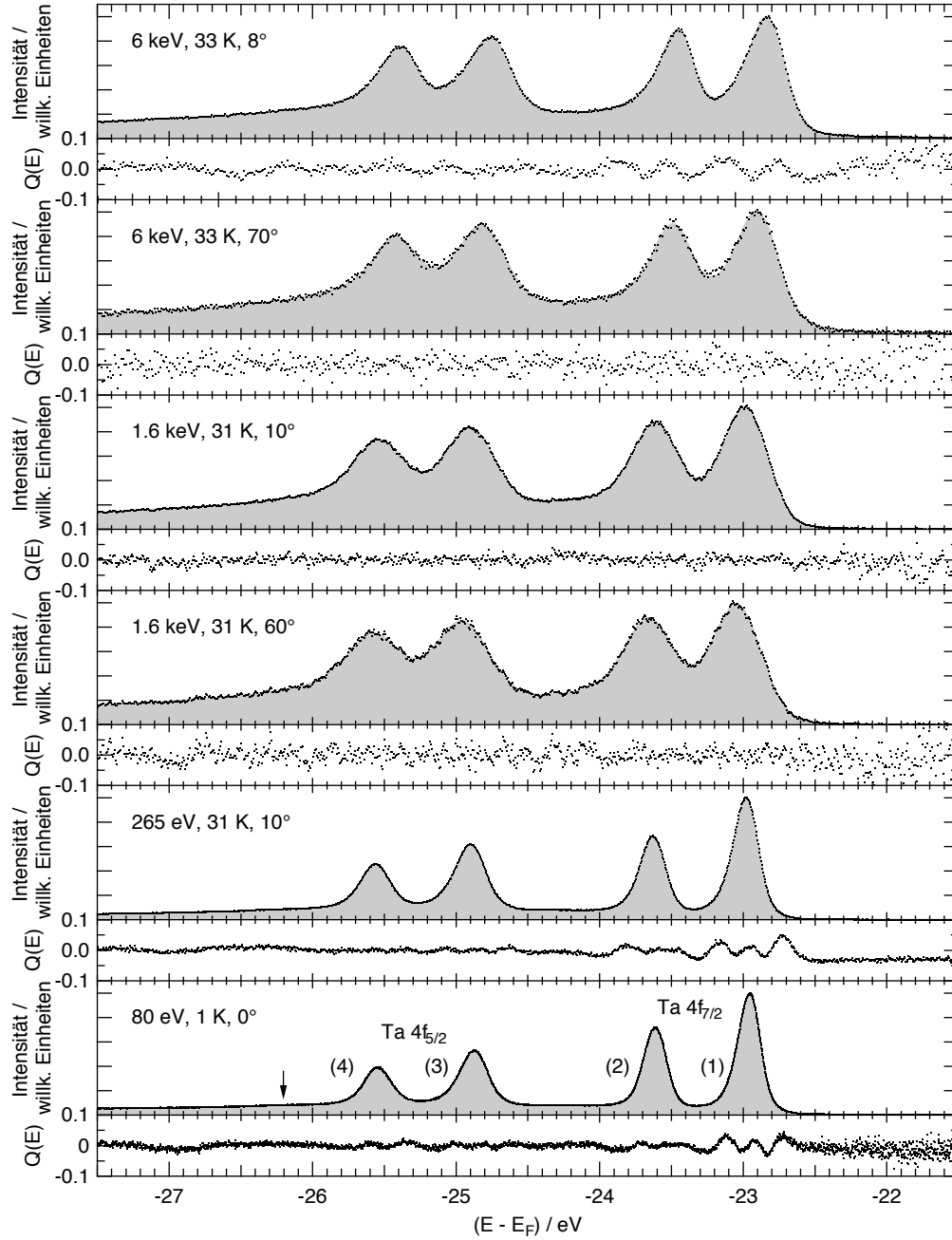


Abbildung 5.1: Spektren der Ta-4f-Elektronen von 1T-TaSe₂ (schwarz). Photonenenergie, Temperatur und Detektionswinkel sind zu jedem Spektrum angegeben. Die graue Fläche stellt die beste Approximation durch die im Text beschriebene Funktion dar. Die einzelnen Parameter der Approximation sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die normierten Residuen $Q(E)$ sind unterhalb des jeweiligen Spektrums gezeigt. Die Berechnung von $Q(E)$ ist im Text dargelegt.

und Šunjić, welches auf der einfachsten anzunehmenden JDOS beruht, vorgestellt, um schließlich die Einflüsse komplexerer JDOS auf das Linienprofil zu untersuchen [198]. Die folgende theoretische Betrachtung orientiert sich an der Ausführung von Hughes und Scarfe [68]. Darüber wird durch Reproduktion der Beispiele von Hughes und Scarfe die Funktionsweise des eigens implementierten Algorithmus nachgewiesen.

Theoretische Betrachtung der Linienform in der Rumpfniveauspektroskopie

Bei der Entstehung eines Photolochs in einem Rumpfniveau eines Metalls durch Auslösen eines Elektrons werden die Leitungselektronen versuchen, dieses Loch abzuschirmen, indem Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Wird dabei ein Elektron aus dem Zustand $|\mu\rangle$ in den Zustand $|\nu\rangle$ angeregt, so geschieht dies mit der Wahrscheinlichkeit $p = \Lambda^2 / \epsilon_{\mu\nu}^2$, wobei $\Lambda = \langle \mu | \hat{H}_{\text{PE}} | \nu \rangle$ das Übergangsmatrixelement und $\epsilon_{\mu\nu} = \epsilon_\nu - \epsilon_\mu$ die Energiedifferenz der beteiligten Zustände darstellt [70, 133]. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für den Energieverlust eines Photoelektrons lässt sich dann wie folgt ausdrücken:

$$P_{\mu\nu}(E) = \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2} \delta(E - \epsilon_{\mu\nu}) + \left(1 - \frac{\Lambda^2}{\epsilon_{\mu\nu}^2}\right) \delta(E). \quad (5.1)$$

Mehrere Anregungsprozesse lassen sich über die Faltung aller möglichen Anregungen darstellen. Für kleine Λ^2 gilt dann für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion für den totalen Energieverlust $P_{\text{tot}}(E)$:

$$P_{\text{tot}}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-iEt \sum_{\mu\nu} \frac{\Lambda^2 (e^{i\epsilon_{\mu\nu}t} - 1)}{\epsilon_{\mu\nu}^2}\right) dt. \quad (5.2)$$

Dies fasst die Wahrscheinlichkeit des Energieverlustes eines Photoelektrons durch Elektron-Loch-Paarbildung im Endzustand $|f\rangle$ des Photoemissionsprozesses zusammen. Dabei wird über alle möglichen Lochzustände unterhalb der Fermienergie und alle Elektronenzustände oberhalb der Fermienergie summiert. Da lediglich die Energiedifferenz $\epsilon_{\mu\nu}$ von den Indizes μ und ν abhängt, kann die Doppelsumme zu einer Einzelsumme umgeschrieben werden und letztendlich aufgrund der Kontinuität der Valenzbandzustände in einem Metall in ein Integral über die Energie E' überführt werden. Die Funktion für den totalen Energieverlust (TEL³) lautet dann:

$$P_{\text{tot}}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-iEt \int_0^{\infty} J(E') \frac{e^{iE't} - 1}{E'^2} dE'\right) dt. \quad (5.3)$$

Hierbei gibt $J(E')$ die Dichte aller Möglichkeiten der Anregung mit der Energie E' an. Diese ist in erster Näherung durch die JDOS bestimmt.

Die gesamte Intensität der Spektrallinie in Abhängigkeit der Energie ergibt sich dann durch Faltung mit einer Lorentzfunktion der Breite λ und einer Gaußfunktion der Breite σ

$$I(E) = A \left(P_{\text{tot}}(E) * \frac{\lambda^2}{(E - E_0)^2 + (\frac{\lambda}{2})^2} * e^{-E^2/2\sigma^2} \right), \quad (5.4)$$

³Total energy-loss function: Funktion des totalen Energieverlustes

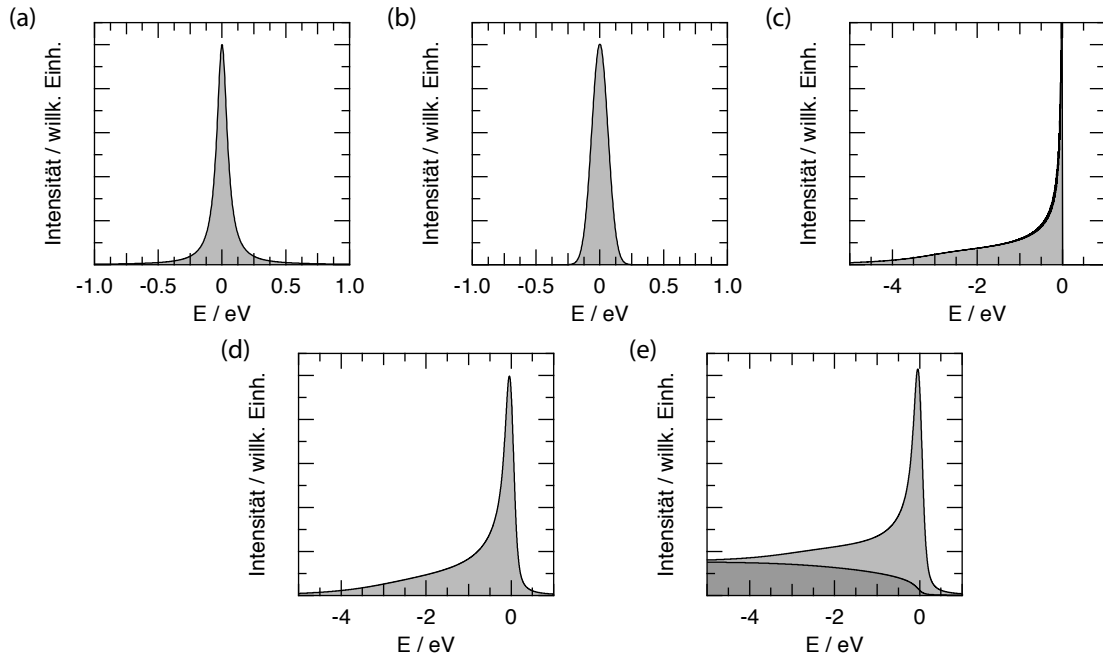


Abbildung 5.2: Beiträge zur Modellierung der Linienformen in der Rumpfniveauspektroskopie: (a) Die natürliche Linienbreite wird durch die Lebensdauer des erzeugten Lochzustandes bestimmt. Die Linienform wird durch eine Lorentzkurve beschrieben. (b) Die Einflüsse durch die Energieabsorption von Phononen, die endliche spektrale Breite der anregenden Photonen und die experimentelle Auflösung des Spektrometers lassen sich durch eine Gauß'sche Glockenkurve abbilden. (c) Der Energieverlust der Elektronen durch Elektron-Loch Paarbildung im Valenzband wird mit Hilfe einer sogenannten Funktion des totalen Energieverlustes (*total energy-loss function*) beschrieben. Dieser Beitrag erzeugt die Asymmetrie im endgültigen Spektrum. (d) Durch Faltung der drei spektralen Verteilungen (a) - (c) wird die Intensitätsverteilung $I(E)$ des Rumpfniveaus erzeugt. (e) Zusätzlich muss bei der Spektroskopie die Erzeugung von Sekundärelektronen durch Stoßprozesse berücksichtigt werden. Dies erfolgt durch Addition eines sogenannten Shirley-Untergrundes (dunkel grau schattiert).

wobei A eine gesamte Amplitude der Spektrallinie darstellt und E_0 die energetische Position im adiabatischen Grenzfall angibt. Die einzelnen Funktionen sind zur Übersicht in Abbildung 5.2 (a-c) dargestellt. Hierbei entspricht die Lorentzbreite λ der inversen Lebensdauer des Photolochs und die Gaußbreite σ gibt die Verbreiterung durch phononische Anregungsprozesse und die experimentelle Auflösung wieder [199–201]. Abbildung 5.2 (d) zeigt dann das Ergebnis der Faltung aller drei Komponenten.

Zur Beschreibung eines gemessenen Spektrums fehlt nun lediglich der Beitrag des Sekundärelektronenuntergrundes. Dieser wird durch Streuung an energetisch schwächer gebundenen Elektronen hervorgerufen. Die gemessene spektrale Intensität $F(E)$ lässt sich durch

$$F(E) = I(E) + B(E) = I(E) \int_E^\infty K(E' - E) I(E') dE' \quad (5.5)$$

beschreiben. Der Untergrund $B(E)$ wird hierbei durch die Integration über die Wahrscheinlichkeit $K(\epsilon)$ des Energieverlustes ϵ berechnet [202–204]. Eine gängige Methode ist hier die Wahrscheinlichkeit $K(\epsilon) = K_0$ als konstant für $\epsilon > 0$ anzunehmen. Diese

Methode wird generell als Shirley-Untergrund bezeichnet; dieser ist proportional zur ursprünglichen spektralen Intensität $I(E)$ [205]. In Abbildung 5.2 (e) ist ein solcher Untergrund exemplarisch dargestellt. In der Linienformanalyse metallischer Festkörper ist diese Näherung allerdings unzureichend, da ein solcher Untergrund die Asymmetrie der resultierenden Linienform stark beeinflusst. Gängiger ist es hier die Wahrscheinlichkeit des Energieverlustes linear zu nähern, es gilt $K(\epsilon) = \nu\epsilon$ [206, 207]. Berücksichtigt man zusätzlich den Untergrund durch wesentlich schwächer gebundene Elektronen durch einen linear ansteigenden Untergrund $(\chi + \zeta E)$, berechnet sich die endgültige spektrale Intensität durch

$$F(E) = I(E) + \chi + \zeta E + \nu \int_E^\infty (E' - E) I(E') dE'. \quad (5.6)$$

Im folgenden Abschnitt wird nun der Einfluss der JDOS und der zugrundeliegenden Zustandsdichte auf die Linienform näher betrachtet. Darüber hinaus wird die Funktionsweise des eigens implementierten Algorithmus nachgewiesen, indem die Beispiele von Hughes und Scarfe reproduziert werden [68].

Einfluss der Zustandsdichte auf die Form des Linienprofils

In der bisherigen Betrachtung fasst $J(E')$ die Dichte aller möglichen Anregungen mit der Energie E' zusammen. Dies enthält neben der JDOS auch unter anderem die Anregung von Plasmonen. Im Folgenden soll aber explizit der Einfluss der JDOS auf die Linienform herausgearbeitet werden, so dass weitere Einflüsse auf $J(E')$ hier zunächst keine Betrachtung finden und $J(E)$ im Folgenden als identisch mit der JDOS angesehen wird.

Die JDOS ($J(E)$) berechnet sich aus der Zustandsdichte ($D(E)$) durch Integration über alle möglichen Anregungen mit der Energie E im Valenzband von Zuständen unterhalb der Fermienergie in Zustände oberhalb selbiger. Es gilt:

$$J(E) = \int_{E_F - E}^{E_F} \Lambda^2(E') D(E') D(E' + E) dE'. \quad (5.7)$$

Im Folgenden soll nun zunächst der Spezialfall $D(E) = D(E_F)$ einer konstanten Zustandsdichte in Kombination mit einem konstanten Übergangsmatrixelement $\Lambda(E) = \Lambda$ betrachtet werden. Für $J(E)$ gilt dann nach Formel 5.7:

$$J(E) = \Lambda^2 D(E_F)^2 E = \alpha E. \quad (5.8)$$

Es ist sinnvoll, eine endliche Ausdehnung des Valenzbandes anzunehmen und somit Übergänge oberhalb einer Grenzenergie E_c zu untersagen. In Abbildung 5.3 (a) sind drei verschiedene $J(E)$ mit $\alpha = (0.1; 0.2; 0.5) \text{ eV}^{-1}$ dargestellt. Die Grenzenergie ist in allen Fällen $E_c = 3 \text{ eV}$. Diese Form der Zustandsdichte ermöglicht eine analytische Lösung der Integration für die spektrale Intensität $I(E)$ und führt auf das weit genutzte Linienprofil von Doniach und Šunjić

$$I(E) \propto \frac{2 e^{-\alpha\gamma} \Gamma(1 - \alpha)}{E_c^\alpha} \frac{\cos(\alpha\pi/2 - (1 - \alpha) \tan^{-1}(E/\lambda))}{(\lambda^2 + E^2)^{(1-\alpha)/2}}, \quad (5.9)$$

wobei γ die Euler-Konstante und Γ die Gamma-Funktion bezeichnet. Für Abbildung

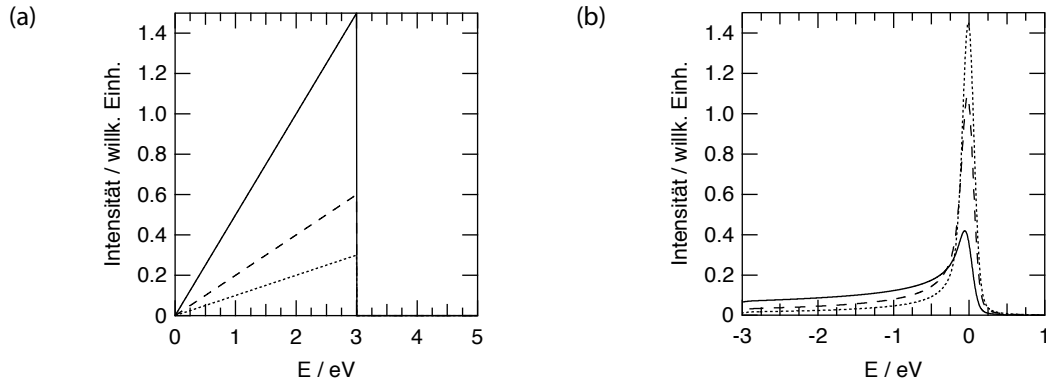


Abbildung 5.3: (a) Dargestellt sind drei exemplarische JDOS im Modell von Doniach und Šunjić. Variiert wurde lediglich der Asymmetrie-Parameter α . (b) Linienform im Doniach-Šunjić-Modell: Dargestellt sind drei verschiedene Profilformen resultierend aus den in (a) gezeigten JDOS.

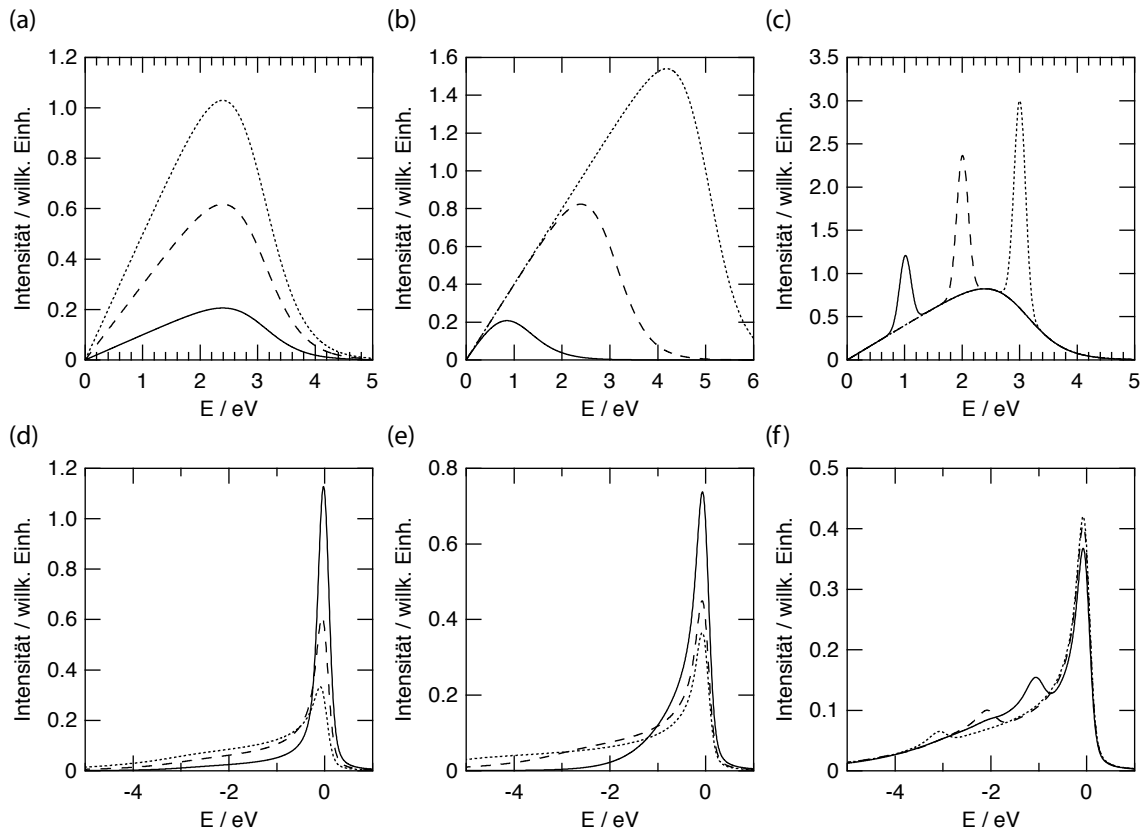


Abbildung 5.4: Erweitertes Modell zur Modellierung von Linienformen [70]: Dargestellt sind die Einflüsse der verschiedenen JDOS (a) - (c) auf die jeweilige Linienform (d) - (f). (a) und (d) zeigen den Einfluss einer sich ändernden Steigung $\alpha = (0.1; 0.3; 0.5) \text{ eV}^{-1}$, (b) und (e) den der Grenzenergie $\beta_1 = (1; 3; 5) \text{ eV}$ und (c) und (f) den eines zusätzlichen Absorptionsmaximums mit der energetischen Position $\beta_3 = (1; 2; 3) \text{ eV}$. Die übrigen Parameter sind jeweils konstant gehalten.

5.3 (b) wurden diese Integrationen basierend auf den drei gezeigten $J(E)$ numerisch durchgeführt und die resultierenden Linienprofile dargestellt. Klar zu erkennen ist der Einfluss des Asymmetrie-Parameters α .

Für komplexere Formen der JDOS lässt sich keine analytische Lösung für die TEL angeben. Im Folgenden sollen nun zwei Modelle vorgestellt werden, die eine bessere Parametrisierung realer JDOS erlauben. Die Modelle müssen dabei den beiden Anforderungen genügen, dass ohne Energie keinerlei Anregungen möglich sind ($J(0) = 0$) und dass aus Gründen der Konvergenz $\lim_{E \rightarrow \infty} J(E)/E^2 = 0$ gelten muss. Abbildung 5.4 gibt einen Überblick über Einflüsse verschiedener Parameter in diesen Modellen.

Die Modelle sind aus Gründen der Vergleichbarkeit mit früherer Literatur als J_7 und J_8 bezeichnet [68–70]:

$$J_7(E) = \frac{1}{2} \alpha E [1 - \tanh(\beta_2(E - \beta_1))]. \quad (5.10)$$

Im Modell J_7 stellt α wie bisher den Asymmetrie-Parameter dar. Darüber hinaus geben β_1 die Grenzenergie und β_2 die Schärfe der Begrenzung an. Die Einflüsse von α und β_1 sind in Abbildung 5.4 (a, b) dargestellt. Das Modell J_8 erweitert das Modell J_7 um ein zusätzliches Gaußprofil. Hiermit lassen sich Absorptionen durch einen scharf begrenzten Übergang darstellen, wie es zum Beispiel bei der Anregung von Plasmonen der Fall wäre:

$$J_8(E) = \frac{1}{2} \alpha E [1 - \tanh(\beta_2(E - \beta_1))] + \beta_5 \alpha E e^{-(E - \beta_3)^2 / 2\beta_4^2}. \quad (5.11)$$

Die Parameter geben hier die energetische Position (β_3), die energetische Breite (β_4) und die relative Amplitude (β_5) wieder. In Abbildung 5.4 (c) sind die JDOS für drei verschiedene energetische Positionen β_3 gezeigt. In den Teilabbildungen (d - f) sind dann jeweils die numerisch berechneten zugehörigen Linienprofile $I(E)$ dargestellt.

Die verschiedenen Parameter wurden als Vergleich zu den Beispielen von Hughes und Scarfe gewählt [68]. Es zeigt sich, dass durch den eigens implementierten Algorithmus die Abhängigkeit der Linienprofile von der JDOS reproduziert werden kann.

In diesem Abschnitt wurde die Form der Linienprofile und im speziellen deren Asymmetrie in der Rumpfniveauspektroskopie diskutiert. Dabei wurde der Einfluss des angeregten Endzustandes beim Prozess der Photoemission eines Rumpfniveau-Elektrons aufgezeigt. In einer theoretischen Betrachtung konnte dargelegt werden, dass die Dichte aller möglichen Anregungen im Atom, welche grundlegend auf der Zustandsdichte des Valenzbandes basiert, den entscheidenden Einfluss auf die Symmetrie des Linienprofils hat.

Anwendung des theoretischen Modells auf die Ta-4f-Spektrallinien

In diesem Modell ist es essentiell, wie die JDOS $J(E)$ beschrieben wird. Für die hier präsentierte Analyse wurde das Modell $J_8(E)$ ausgewählt. Das ebenfalls eingeführte einfachere Modell $J_7(E)$ war nicht in der Lage, die bereits weiter oben angesprochene Schulter im Spektrum zu reproduzieren. Die Parameter des Modells wurden dabei folgendermaßen gewählt: Zunächst wurde die grobe Struktur der JDOS an eine DFT-Rechnung

β_1 / eV	β_2 / eV^{-1}	β_3 / eV	β_4 / eV
9.0(1)	0.40(5)	1.398(5)	0.184(4)

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Parameter des Modells für die JDOS (siehe Formel 5.11).

angepasst (siehe Abbildung 5.6 (a)) [208]. Daraus leiten sich die Parameter β_1 und β_2 ab, welche die auslaufende Flanke der JDOS und deren Steigung festlegen. Diese Parameter wurden während des Anpassungsprozesses nicht weiter variiert. Des Weiteren wurden die Parameter β_3 und β_4 durch Anpassung an das höchst aufgelöste Spektrum, aufgenommen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 80 \text{ eV}$, bestimmt. Diese Stellen die Position und Breite der additiven Gaußfunktion dar. Für alle anderen Spektren wurden diese beiden Parameter ebenfalls konstant gehalten. Lediglich die Steigung α und relative Amplitude β_5 wurden für alle Spektren frei variiert. Die Parameter des Modells für die JDOS sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die unterschiedliche Ladung der Tantalatome aufgrund der CDW machte es in vorangegangenen Studien für das ähnliche, stark korrelierte Material 1T-TaS₂ notwendig, unterschiedliche JDOS für die verschiedenen Tantalatome anzunehmen [69,70]. Dies ist im Falle von 1T-TaSe₂ nicht erforderlich, da nachgewiesen werden konnte, dass im Gegensatz zu 1T-TaS₂ die Zustandsdichte bei 1T-TaSe₂ an allen Tantalatomen identisch ist [209].

Die eigentliche Anpassungsfunktion setzt sich nun aus der TEL $P_{\text{tot}}(E)$, welche sich aus der JDOS berechnet (siehe Formel 5.3), unter Faltung mit einer Gaußfunktion und mit einer Summe aus vier Lorentzfunktionen zusammen:

$$I(E) = P_{\text{tot}}(E) * e^{-E^2/2\sigma^2} * \sum_{i=1}^4 A_i \frac{\lambda_i^2}{(E - E_i)^2 + (\frac{\lambda_i}{2})^2}. \quad (5.12)$$

Hierbei bezeichnet λ_i die jeweilige Lorentzbreite der vier spektralen Signaturen und σ die Gaußbreite, welche sich durch eine experimentelle Auflösung und eine Verbreiterung durch phononische Anregung ergibt. Die Lorentzbreite ist dabei auf die Lebensdauer des zugrundeliegenden angeregten Lochzustandes zurückzuführen. Das Modell berücksichtigt weiter die energetischen Lagen E_i , sowie die Amplituden A_i der Lorentzfunktionen als Anpassungsparameter. Des Weiteren wird der Sekundärelektronenuntergrund, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, durch Addition eines linear von der Energie abhängigen Untergrundes berücksichtigt:

$$F(E) = I(E) + \nu \int_E^\infty (E' - E) I(E') dE'. \quad (5.13)$$

Die Amplitude ν des Untergrundes stellt einen weiteren Parameter des Anpassungsmodells dar. Die Güte einer Anpassung wird dabei in erster Linie durch die typische χ^2 Abweichung beurteilt

$$\chi^2 = \left(\sum_E S(E) - F(E) \right)^2. \quad (5.14)$$

Darüber hinaus wurden auch die normierten Residuen $Q(E)$ betrachtet, welche als gewichtete Abweichung zwischen Anpassungskurve $F(E)$ und spektraler Intensität $S(E)$

berechnet werden:

$$Q(E) = [S(E) - F(E)] / \sqrt{S(E)}. \quad (5.15)$$

Die normierten Residuen sind ebenfalls in Abbildung 5.1 aufgenommen. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Anpassungen zusammengetragen. Dabei ist direkt die relative CDW-Aufspaltung angegeben, die aus den jeweiligen absoluten energetischen Positionen E_1 bis E_4 berechnet wurde. In der Tabelle ist jedem Spektrum eine Oberflächenempfindlichkeit zugeordnet. Im Folgenden soll nun zunächst dargelegt werden, wie diese Oberflächenempfindlichkeit bestimmt wird.

Interpretation der Anpassungsparameter

Das Ziel dieser Studie ist es, Unterschiede in der elektronischen Struktur zwischen der Oberfläche und dem Volumen von 1T-TaSe₂ nachzuweisen. Der Ansatz hierfür stellt die Untersuchung eines Rumpfniveaus mit unterschiedlichen Photonenenergien und damit resultierend verschiedener kinetischer Energien der Photoelektronen dar. Die Oberflächenempfindlichkeit basiert dabei auf der IMFP der Elektronen im Festkörper. Um diese IMFP möglichst exakt abzuschätzen, wurde eine Formel für anorganische Materialien herangezogen [118]. In der Formel

$$\lambda_{\text{IMFP}} = \frac{E}{E_{\text{P}}^2 [\beta \ln(\gamma E) - (CE^{-1}) + (DE^{-2})]} \quad (5.16)$$

werden folgende Parameter in Einheiten von Materialkonstanten genutzt (siehe [118]):

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_{\text{P}}^2 + E_{\text{G}}^2)^{-0.5} + 0.069\rho^{0.1} \quad (5.17a)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5} \quad (5.17b)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (5.17c)$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad (5.17d)$$

$$U = N_{\text{V}}\rho M^{-1} = E_{\text{P}}^2 829.4^{-1}. \quad (5.17e)$$

Dabei bezeichnet E_{P} die Plasmaenergie, E_{G} die Energielücke am Fermi-niveau, ρ die Dichte, M die molare Masse und N_{V} die Anzahl der Valenzelektronen in 1T-TaSe₂. Diese empirische Formel wurde aus der Parametrisierung der IMFP in 41 elementaren Festkörpern gewonnen. Der Fehler wird mit einer Standardabweichung von 12.3% angegeben. Die Formel führt dabei die IMFP auf hinlänglich bekannte Materialparameter zurück, welche in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 5.5 (a) gezeigt. Unterhalb von 50 eV sind die Abweichungen der durch die Formel 5.16 berechneten IMFP sehr groß und werden daher nicht weiter berücksichtigt [118].

Mit Hilfe der IMFP wurde nun die Intensitätsabnahme eines Elektronensignals in Abhängigkeit der Probentiefe bei verschiedenen Austrittswinkeln und kinetischen Energien entsprechend der Messparameter berechnet. Es wurde eine Abweichung durch die sich abschwächende Röntgenstrahlung berücksichtigt, diese hat aufgrund der hohen Eindringtiefe allerdings nur geringfügige Auswirkungen auf das Ergebnis. Der Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlung wurde anhand der Wirkungsquerschnitte der einzelnen Atomsorten abgeschätzt. Dafür wurden die Daten aus zwei Publikationen zusammengeführt [210, 211] (siehe Abbildung 5.5 (b)). Das Ergebnis der Intensitätsabnahme in den ersten zehn Ångström der Probe ist in Abbildung 5.5 (c) dargestellt.

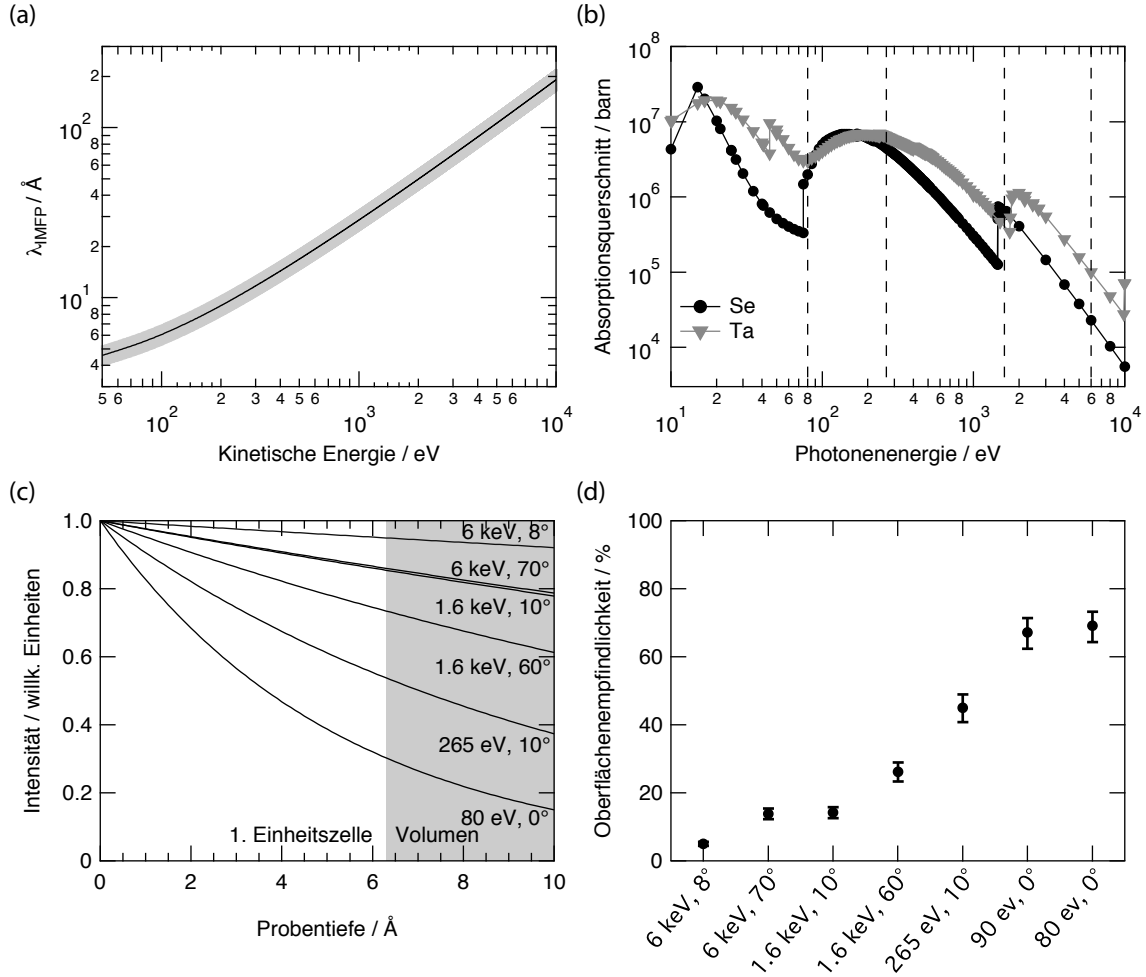


Abbildung 5.5: Bestimmung der Oberflächenempfindlichkeit: (a) Dargestellt ist die IMFP für Elektronen verschiedener kinetischer Energien in 1T-TaSe₂. Die Berechnung erfolgte nach Formel 5.16 aus [118]. In grau ist ein Fehlerschlauch dargestellt. In Abbildung (b) sind Daten zum Absorptionsquerschnitt von Röntgenstrahlung für die Elemente Tantal und Selen aus zwei Publikationen zusammengefasst [210,211]. Die gestrichelten Linien zeigen die Photonenenergien, die in dieser Studie von Relevanz sind. Abbildung (c) zeigt die Intensitätsabnahme der Elektronen in Abhängigkeit der Probentiefe bei verschiedenen, den Messparametern entsprechenden, kinetischen Energien und Austrittswinkeln. (d) Abgebildet ist der Anteil der Photoelektronen, welche aus der obersten Einheitszelle in 1T-TaSe₂ entstammen, in Abhängigkeit der Messparameter. Dieser Anteil drückt die Oberflächenempfindlichkeit der jeweiligen Messung aus. Der Fehler ergibt sich aus dem Fehler in der IMFP.

Oberflächenempfindlichkeit/ %	69(5)	67(5)	45(4)	26(3)	14(2)	14(2)	4.9(6)
Experiment	<i>1³-ARPES</i>		<i>ASPHERE III (P04)</i>		<i>HAXPES (P09)</i>		
Photonenenergie / eV	80	90	265	1600	1600	6000	6000
Detektionswinkel / °	0	0	10	60	10	70	5
$\Delta_{\text{CDW}} \text{ Ta } 4f_{7/2} / \text{ meV}$	656(1)	654(1)	650(1)	623(2)	631(1)	597(3)	628(1)
$\Delta_{\text{CDW}} \text{ Ta } 4f_{5/2} / \text{ meV}$	671(1)	667(1)	665(1)	632(5)	647(2)	612(6)	641(3)
Gaussbreite (FWHM) / meV	162(1)	178(1)	186(1)	354(3)	334(2)	262(4)	232(2)
Lorentzbreite $\lambda_1 / \text{ meV}$	35(1)	35(1)	31(1)	44(4)	30(2)	114(4)	86(2)
Lorentzbreite $\lambda_2 / \text{ meV}$	33(1)	18(1)	25(1)	19(9)	34(4)	49(9)	23(4)
Lorentzbreite $\lambda_3 / \text{ meV}$	105(1)	109(1)	102(1)	112(6)	99(3)	184(6)	156(3)
Lorentzbreite $\lambda_4 / \text{ meV}$	98(1)	80(1)	93(1)	83(11)	91(5)	107(10)	75(5)
$\alpha / \text{ eV}^{-1}$	0.055(1)	0.070(1)	0.091(1)	0.223(6)	0.205(3)	0.229(6)	0.225(3)
β_5	2.09(7)	1.61(3)	1.35(4)	0.46(11)	0.71(6)	0.06(7)	0.00(4)
χ^2	0.045	0.049	0.017	0.151	0.038	0.151	0.072

Tabelle 5.3: Übersicht der relevanten Anpassungsparameter der Ta-4f-Spektren von 1T-TaSe₂ aus Abbildung 5.1. Die zugrundeliegende Funktion ist im Text beschrieben (siehe Formeln 5.11, 5.12 und 5.13).

Als Oberfläche wurde in dieser Studie die oberste Einheitszelle des Kristalls betrachtet. Der Anteil der Intensität aus diesem Bereich wurde wie folgt abgeschätzt:

$$OE_i = \int_0^c I_i(d) dd \left(\int_0^\infty I_i(d) dd \right)^{-1}. \quad (5.18)$$

Hierbei bezeichnet c die Höhe der Einheitszelle und OE_i die Oberflächenempfindlichkeit zur Messung i mit dem Intensitätsverlauf $I_i(d)$ in Abhängigkeit der Dicke d :

$$I_i(d) = I_{\text{XRay}}(d) e^{-d / (\lambda_{\text{IMFP},i} \cos \vartheta_i)}. \quad (5.19)$$

$I_{\text{XRay}}(d)$ bezeichnet darin die Intensität der Röntgenstrahlung in der Tiefe d und $\lambda_{\text{IMFP},i}$ sowie ϑ_i stellen die IMFP und den Detektionswinkel der jeweiligen Einzelmessungen i dar. Das Ergebnis für alle Messparameter ist in Abbildung 5.5 (d) zusammengefasst. Es zeigt, dass die Messparameter dieser Studie eine Oberflächenempfindlichkeit von 5 % bis 70 % abdecken.

Im Folgenden soll nun eine Betrachtung und Interpretation der Anpassungsparameter aus Tabelle 5.3 in Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit erfolgen. Dabei zeigt sich zunächst, dass sich für die gefundene Lorentzbreite und damit die Lebensdauern keine Korrelation mit der Oberflächenempfindlichkeit herstellen lässt. Die Ergebnisse bestätigen vorangegangene Studien und die darin gefundenen Lebensdauern [60]. Die Gaußbreite der Spektren weist ebenfalls keine Korrelation mit der Oberflächenempfindlichkeit auf, sondern reflektiert vielmehr die experimentellen Gegebenheiten. So lassen sich die gefundenen Halbwertsbreiten für die hohen Photonenenergien von $h\nu = 1600$ eV und $h\nu = 6000$ eV mit der experimentellen Auflösung des Versuchsaufbaus korrelieren. Die drei Halbwertsbreiten der Spektren der niedrigeren Photonenenergien hingegen sind nahezu konstant mit 175 ± 10 meV. Die deutlich bessere experimentelle Auflösung lässt in diesen drei Fällen die Vermutung zu, dass die Breite der Linienprofile durch den Photoemissionsprozess selbst und die damit verbundene Anregung von Phononen begrenzt ist [213].

Betrachtet man nun die Aufspaltung des Ta- $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus, zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenempfindlichkeit. Die Aufspaltung an der Oberfläche von $\Delta E_{\text{CDW,Oberfl.}} = 655 \pm 2$ meV stimmt exakt mit der von Colonna *et al.* für tiefe Temperaturen gefundenen Aufspaltung überein [59]. Sie beobachteten einen Phasenübergang bei $T \approx 270$ K und assoziierten diesen mit einem Mott-Übergang an der Oberfläche des Kristalls, da der Phasenübergang in der Volumenleitfähigkeit nicht nachweisbar ist. In ihrer Studie können sie zeigen, dass durch den Phasenübergang die Aufspaltung der Ta- $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus um 40 meV zunimmt. Diese Ergebnisse werden durch die hier gezeigte Analyse durchweg bestätigt und die Oberflächenabhängigkeit des Phasenübergangs wird durch diese Studie verifiziert. Aus den Anpassungsparametern kann die Aufspaltung der Ta- $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus im Volumen des Kristalls errechnet werden. Dieses ergibt sich durch ein mit der Volumenempfindlichkeit gewichtetes Mittel zu $\Delta E_{\text{CDW,Vol.}} = 620 \pm 16$ meV. Die absolute Aufspaltung der Ta- $4f_{7/2}$ - und Ta- $4f_{5/2}$ -Rumpfniveaus weicht voneinander ab, aber die Tendenz zwischen Oberfläche und Volumen sowie die zusätzliche Aufspaltung von $\Delta E = 35$ meV findet sich auch in den Ta- $4f_{5/2}$ -Rumpfniveaus. Die Daten sind zur Übersicht in Abbildung 5.6 (b) dargestellt. Abbildung 5.6 (c) und (d) zeigen einen deutlichen Unterschied bis hin zur Gruppierung

Bezeichnung	Formelzeichen	Wert	Quelle
laterale Gitterkonstante	a	3.478 Å	[64]
senkrechte Gitterkonstante	c	6.263 Å	[64]
Anzahl der Valenzelektronen	N_V	17	[12]
Molares Gewicht	M	338.7 kg/mol	[212]
Energielücke	E_G	0.79 eV	[180]

Tabelle 5.4: Überblick über die zur Berechnung der IMFP von Elektronen in 1T-TaSe₂ genutzten Materialparameter und deren Quellen.

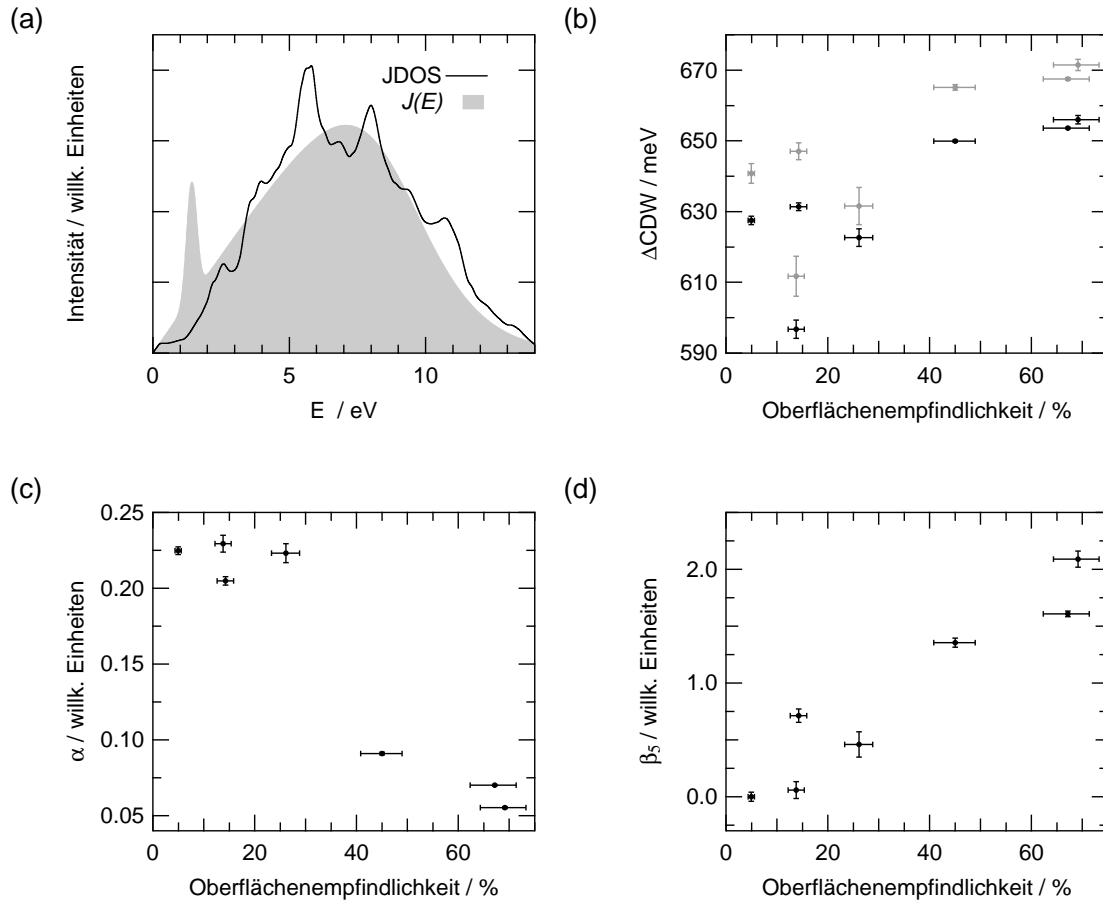


Abbildung 5.6: Analyse der Anpassungsparameter: (a) Dargestellt ist die berechnete JDOS nach [208] (schwarze Kurve) und die im Modell zur Anpassung der Ta-4f-Spektren genutzten JDOS (graue Fläche, siehe Formel 5.11). (b) CDW-Aufspaltung der Ta-4f_{7/2}- (schwarz) und Ta-4f_{5/2}-Spektrallinien (grau). (c) Oberflächenabhängigkeit des Parameters α , der als Maß für die Stärke der Wechselwirkung mit dem Valenzband interpretiert werden kann. (d) Oberflächenempfindlichkeit des Parameters β_5 , welcher auf eine mögliche Plasmonenanregung an der Oberfläche hindeutet.

der Anpassungsparameter abhängig von der Oberflächenempfindlichkeit. Ein Einfluss der experimentell sehr unterschiedlichen Energieauflösung auf die Anpassungsparameter konnte allerdings durch eine künstliche Verbreiterung der Spektren ausgeschlossen werden.

Des Weiteren zeigt auch der sogenannte Asymmetrieparameter α eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Oberflächenempfindlichkeit der Messung (siehe Abbildung 5.6 (c) und Tabelle 5.3). Zum einen zeigen die volumensensitiven Messungen eine hohe Asymmetrie, was durch den metallischen Charakter der Leitfähigkeit von 1T-TaSe₂ zu erklären ist. Zum anderen ist die Asymmetrie an der Oberfläche des Kristalls deutlich reduziert. Dies kann durch die Ausbildung eines isolierenden Zustandes und dem damit einhergehenden Öffnen einer Energielücke am Fermi-niveau begründet werden, wie sie von Perfetti *et al.* beobachtet wurde [58]. Diese Ergebnisse bestätigen damit wiederum die Annahme über die Existenz eines Mott-Zustandes, der sich lediglich an der Oberfläche ausbildet [58, 59, 180].

Darüber hinaus sinkt die relative Amplitude β_5 mit zunehmender Tiefensensitivität der Messung. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 5.6 (d) dargestellt. Eine mögliche Interpretation für diese ausgeprägte, scharf begrenzte Absorption stellt die Anregung eines Plasmons dar. Die Datenanalyse deutet in diesem Fall darauf hin, dass es sich hierbei um ein Oberflächenplasmon handelt, da die Intensität der Absorption mit steigender Tiefe abnimmt.

5.3 Modellierung der Ladungsdichtewelle in 1T-TaSe₂

Die Ergebnisse dieser Studie sollen im Folgenden durch ein Modell zur Ausprägung der CDW in 1T-TaSe₂ ergänzt werden. Das zugrundeliegende Modell wurde von Hughes und Pollak vorgeschlagen [67]. Es beschreibt die relative Ladung an den Positionen der Tantalatome durch eine Überlagerung von drei stehenden Wellen basierend auf den Wellenvektoren der CDW aufgrund der dreizähligen Symmetrie der Fermifläche. Dieses Modell wird oft zur Erklärung von Amplitude und Form der Ta-4f-Rumpfniveaus in 1T-TaSe₂ und 1T-TaS₂ herangezogen [23]. Das Modell scheitert allerdings darin, die relativen energetischen Positionen der Rumpfniveaus, welche durch Mößbauerspektroskopie gefunden wurden, wiederzugeben [214]. Mit Hilfe von Mößbauerspektroskopie wurde nachgewiesen, dass das innerste Tantalatom des Davidsterns, mit Position A referenziert (siehe Kapitel 2.3), und die sechs mittleren Tantalatome der Position B nur eine geringe Abweichung in ihrer Ladung zeigen. Dies lässt sich mit der Amplitude einer Sinusfunktion, wie sie das ursprüngliche Modell verwendet, nicht erklären. Der Ansatz in dieser Studie soll darin liegen, das einfache Modell um die erste Oberwelle zu erweitern. Die relative Ladung ρ_{n_1, n_2} an der Gitterposition $(n_1 \vec{a}_1, n_2 \vec{a}_2)$ lässt sich dann mit Hilfe von

$$\begin{aligned} \rho_{n_1, n_2} \propto \rho_0 + \rho \sum_{i=1}^3 \cos \left[\vec{q}_i \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \vec{R}_0) + \phi \right] \\ + A_2 \rho \sum_{i,j=1}^3 \cos \left[(\vec{q}_i + \vec{q}_j) \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \vec{R}_0) + \phi \right] \end{aligned} \quad (5.20)$$

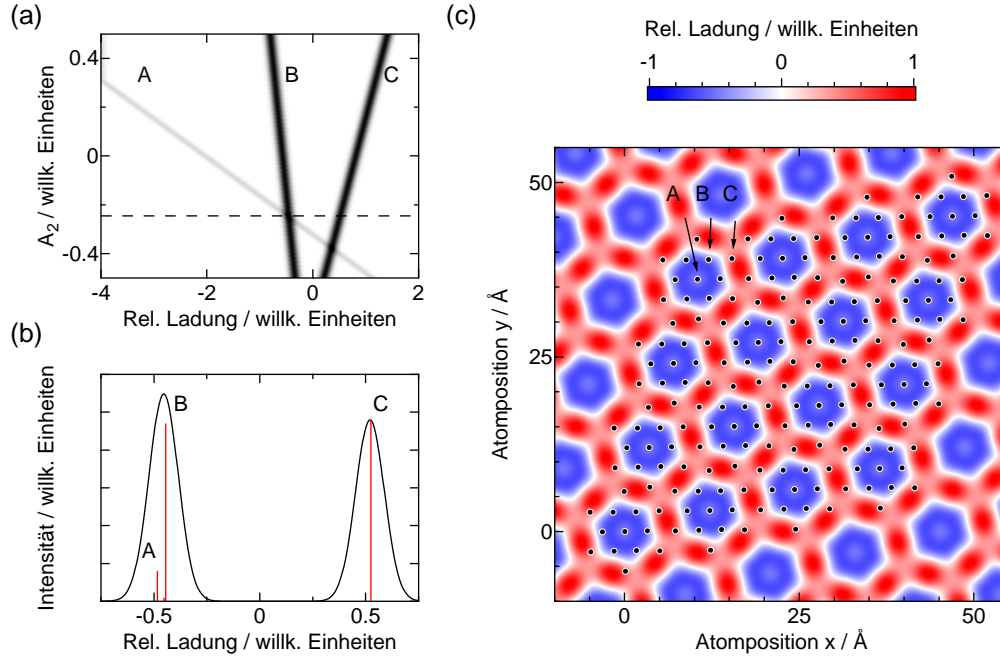


Abbildung 5.7: Erweitertes CDW-Modell (siehe Formel 5.20): (a) Dargestellt ist das Histogramm der relativen Ladung an der Position der Tantalatome (A, B und C) in Abhängigkeit der Amplitude der ersten Oberwelle A_2 . (b) Das Histogramm für $A_2 = -0.245$ (rot) gibt die Ladungsverteilung wieder, welche in der Mössbauerspektroskopie ermittelt wurde [214]. Die schwarze Kurve stellt eine Faltung mit einem Gaußprofil (160 meV FWHM) dar, um eine Verbreiterung durch Phononenanregung während des Photoemissionsprozesses abzubilden. (c) Veranschaulichung der CDW in 1T-TaSe₂ mit $A_2 = -0.245$. Die schwarzen Punkte zeigen die Position der Tantalatome an, wie sie in der Röntgenstreuung beobachtet werden [63].

berechnen. Dabei bezeichnen \vec{q}_i die Wellenvektoren der CDW, \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die lateralen Gittervektoren und \vec{R}_0 den Punkt, an dem die Wellenvektoren die gleiche Phase ϕ aufweisen. Desweiteren bezeichnen ρ die Amplitude der relativen Ladungsverteilung und A_2 die relative Amplitude der Oberwelle.

Aus der Mössbauerspektroskopie ist bekannt, dass lediglich drei Ladungszustände der verschiedenen Tantalatome in 1T-TaSe₂ existieren. Dies wird in dem Modell nur erreicht, wenn der Ursprung der CDW mit einem Tantalatom zusammen fällt. Dies erfordert für den Punkt gleicher Phase $R_0 = 0$ und für den Phasenwinkel ϕ entweder 0° oder 180° . Wählt man die Ladung ρ strikt positiv, wie in der Originalpublikation von Hughes und Pollak, kann die negative Zentralladung der CDW nur mit $\phi = 180^\circ$ erklärt werden. Die Abhängigkeit der Ladungsverteilung von der Oberwelle und im Speziellen von deren Amplitude A_2 ist in Abbildung 5.7 (a) gezeigt. Hierfür wurde die Ladung an der Position der Tantalatome, basierend auf einer Analyse durch Röntgenstreuung, aufgetragen [63]. Das Modell ist in der Lage, für eine Amplitude $A_2 = -0.245$ die Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie wiederzugeben (gestrichelte Linie). Abbildung 5.7 (b) zeigt diesen Schnitt für $A_2 = -0.245$ durch das Histogramm der Ladung, sowie eine Faltung dessen mit einer

Gaußfunktion mit voller Halbwertsbreite (FWHM⁴) von 160 meV, repräsentativ für die Verbreiterung der Spektren während des Photoemissionsprozesses, wie sie in dieser Studie nachgewiesen wurde. Hier zeigt sich, dass die Photoelektronenspektroskopie nicht in der Lage ist, die beiden Ta-4f-Spektrallinien der Tantalatome von Position A und B getrennt aufzulösen. In Abbildung 5.7 (c) ist die Ladungsverteilung der CDW innerhalb der Tantalatombeschicht farbkodiert veranschaulicht. Darüber hinaus ist die Positionen der Tantalatome, basierend auf den Daten der Röntgenstreuung, eingezeichnet [63].

Zusammenfassung

In dieser Studie wurden die Ta-4f-Rumpfniveaus von 1T-TaSe₂ in Abhängigkeit der Probentiefe untersucht. Die unterschiedliche Informationstiefe wurde durch die Nutzung eines weiten Bereichs an Photonenenergien zur Anregung der Photoelektronen ermöglicht. Es wurde gezeigt, dass die höchst aufgelösten Spektren möglicherweise aufgrund von Phononenanregung auf eine Auflösung von $\Delta E \approx 175$ meV limitiert sind. Die Rumpfniveaus sind sowohl durch Spin-Orbit-Aufspaltung in das Ta-4f_{7/2}- und Ta-4f_{5/2}-Doublet, als auch durch eine zusätzliche Aufspaltung aufgrund der CDW gekennzeichnet. Die vier Spektrallinien wurden durch ein Modell, basierend auf der JDOS, angepasst. Die Parameter dieser Anpassung wurden in Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit des jeweiligen Spektrums ausgewertet. Es konnte zum ersten Mal eine Vergrößerung der Spektrallinienaufspaltung und damit verbunden eine Stärkung der CDW an der Oberfläche des Kristalls nachgewiesen werden. Diese Stärkung der CDW kann ähnlich wie beim Phasenübergang von der nahezu inkommensurablen zur kommensurablen CDW in 1T-TaS₂ die Ausbildung einer Mott-Phase begünstigen. Darüber hinaus konnte eine Abnahme der Asymmetrie der Linienprofile an der Oberfläche ermittelt werden. Dies impliziert eine verringerte Leitfähigkeit an der Oberfläche des Kristalls. Die Ergebnisse bestätigen vorherige Studien zu einer Tieftemperatur-Mott-Phase an der Oberfläche von 1T-TaSe₂.

⁴Full width at half maximum: volle Halbwertsbreite

6 Adsorption von Kalium auf 1T-TiSe₂

Heutige elektronische Bauteile basieren auf halbleitenden Materialien, welche eine im Vergleich zu Metallen eine geringe Konzentration an Ladungsträgern im Vergleich zu Metallen aufweisen. Bei voranschreitender Miniaturisierung kommt es abhängig von der Ladungsträgerdichte zu Ladungsfluktuationen und damit zum Verlust der elektronischen Eigenschaften des Materials [215]. In der Forschung und Entwicklung werden derzeit Anstrengungen unternommen, um diese Begrenzung in immer kleinere Dimensionen zu verschieben. Eine vielversprechende Möglichkeit besteht darin, Materialien mit höheren Ladungskonzentrationen zu nutzen, die gleichzeitig die Funktionalität moderner Halbleiterbauelemente wiedergeben und idealerweise sogar erweitern können. Eine solche Materialklasse stellen stark-korrelierte Systeme dar, die aufgrund ihrer MIT, SC, CDW und Spindichtewellen eine Vielzahl an elektronischen Eigenschaften aufweisen, welche sich durch makroskopische Parameter wie Temperatur, hydrostatischer Druck, elektromagnetische Felder oder Dotierung von Ladungsträgern beeinflussen lassen.

Ziel der nachfolgenden Studie ist es, die Dotierung von Ladungsträgern im CDW-Material 1T-TiSe₂ und die damit einhergehenden Änderungen in der elektronischen und geometrischen Struktur des Materials näher zu verstehen. Die Elektronendotierung mittels Alkaliatomen ist sowohl durch Adsorption als auch durch Interkalation möglich. Letzteres hat entscheidenden Einfluss auf die vertikale Größe der Einheitszelle. Die Änderungen in der elektronischen Struktur sollen hier mittels *in-situ*-Adsorption durch das Alkalimetall Kalium untersucht werden. Darüber hinaus wird der Fragestellung nachgegangen, inwieweit sich die auftretende elektronische Entkopplung der obersten Dreierlage des Kristalls von der geometrischen Entkopplung durch Interkalation unterscheidet und welche Parallelen und Unterschiede es zur Interkalation bei dem Halbedelmetall Kupfer gibt. In diesem Zusammenhang ist außerdem ungeklärt, wie sich der supraleitende Zustand von Cu_xTiSe₂ in der elektronischen Bandstruktur äußert und ob die Dotierung durch Alkalimetalle ähnliche Änderungen in der Leitfähigkeit des Kristalls hervorrufen kann. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden die Valenzbandstrukturen von K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂ bei tiefsten Temperaturen von $T = 1$ K untersucht. Dabei wurde eine Energieauflösung von $\Delta E = 3.5$ meV erzielt. Dies ist in Kombination mit der Durchstimmbarkeit der Photonenergie an einer Synchrotronstrahlungsquelle die zur Zeit weltweit höchstmögliche erreichbare Energieauflösung in einem ARPES-Experiment. Es ist darüber hinaus ungeklärt, ob 1T-TiSe₂ in der normalen Phase ein Halbleiter oder ein Halbmetall ist. Diese Frage steht auch in direktem Zusammenhang mit der Frage nach dem grundlegenden Mechanismus, welcher die Entstehung der CDW in 1T-TiSe₂ erklären kann. Hierfür werden hauptsächlich die Exzitonische-Isolator-Instabilität und der Jahn-Teller-Effekt, welcher der Peierls-Instabilität sehr ähnlich ist, in Erwägung gezogen. Das Für und Wider dieser beiden Mechanismen soll anhand der gewonnenen Daten aufgezeigt werden.

Das Kapitel ist hierzu wie folgt strukturiert: Nach einer Zusammenfassung der experimentellen Parameter in Abschnitt 6.1 werden die Ergebnisse der *in-situ*-Experimente

(Abschnitt 6.2) ausführlich vorgestellt. Dabei werden insbesondere die Änderungen in der Bandstruktur bei der Dotierung mit Elektronen betrachtet. Der Abschnitt schließt mit einem Vergleich der elektronischen Valenzbandstruktur von K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂. In der anschließenden Diskussion (Abschnitt 6.3) werden die Daten im Hinblick der aktuellen Literatur interpretiert und die Implikationen für die offenen Fragestellungen bezüglich 1T-TiSe₂ herausgearbeitet. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse.

6.1 *In-situ-* und *ex-situ*-Präparation von K:1T-TiSe₂

Die Messungen der in diesem Kapitel vorgestellten Daten basieren auf dem TMDC 1T-TiSe₂ und der Modifikation der Bandstruktur durch Adsorption von Kalium- oder Interkalation von Kupferatomen. Die zugrundeliegenden 1T-TiSe₂-Kristalle wurden in der Arbeitsgruppe von Professor Kipp und Professor Rossmann selbst hergestellt und anschließend charakterisiert. Hierzu wurde die stöchiometrische Zusammensetzung und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur überprüft. Zudem wurde die Bandstruktur und der Phasenübergang jedes Kristalls mit ARPES vor dem Bedampfen untersucht. Die genauen Zuchtparameter sowie eine einführende Beschreibung von 1T-TiSe₂ finden sich in Kapitel 2.4. Die Kristalle wurden unter UHV-Bedingungen mittels eines Spalthebels oder mittels Klebeband gespalten. Durch diesen Prozess ergeben sich glatte, spiegelnde Oberflächen, die höchstens Terrassenstufen, aber keinerlei Unordnung, abgesehen von Defektstellen, in der Kristallstruktur aufweisen. Aufgrund der chemischen Sättigung sind die Kristalle wenig anfällig für die Adsorption von Fremdatomen aus dem Restgas der Vakuumkammer. Die Oberflächen sind also über mehrere Stunden ohne erkennbare Degeneration nutzbar. Dies ändert sich, sobald der Kristall gekühlt wird und somit Fremdatome auf der Oberfläche ausfrieren. Da gerade während des Kühlvorgangs die größte Adsorption stattfindet, empfiehlt es sich für höchstauflösende Messungen den Kristall vor der Spaltung herunter zu kühlen.

Nach diesem Verfahren wurden die Experimente an der höchstauflösenden *1³-ARPES*-Experimentierstation am *UE-112-PGM-b*-Strahlrohr des *BESSY II*-Elektronenspeicherrings in Berlin vorbereitet. Die Messungen wurden mit Photonenenergien von $h\nu = 31$ eV und $h\nu = 47$ eV durchgeführt, um möglichst genau den Γ - und den L -Hochsymmetriepunkt von 1T-TiSe₂ zu untersuchen. Bei diesen niedrigen Photonenenergien erzielt die Kombination aus dem Strahlrohr *UE-112-PGM-b*, dem *Scienta R4000*-Elektronenanalysator und dem Kryostat, der die Probe auf eine Temperatur von $T \leq 1$ K kühlt, eine maximale Energieauflösung von $\Delta E \leq 3.5$ meV. Die Auflösung und die Fermienergie wurden jeweils an der Fermikante einer polykristallinen Goldprobe überprüft und kalibriert. Die linear polarisierte Strahlung tritt unter einem Winkel von 45° bezüglich des Analysators in die UHV-Kammer ein, und der Lichtfleck hat einen Durchmesser von $250 \mu\text{m}$. Die Probe wurde unter 0° beziehungsweise 18° zur Untersuchung der jeweiligen Hochsymmetriepunkte bezüglich der Probenormalen zum Analysator positioniert, so ergibt sich ein maximaler Einfallswinkel der Strahlung von 63° bezüglich der Probenormalen. Der Manipulator bietet drei Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgrade und ist zur Kühlung der Probe mit einem He³-Badkryostaten verbunden. Zur Abschirmung vor Wärmestrahlung ist die UHV-Kammer mit einem doppelten Kühlelement ausgestattet, von dem das innere Schild

mit flüssigem He⁴ und das äußere mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Der Basisdruck des UHV-Systems lag während der Messungen bei $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Bedampfen mit Kalium erfolgte an dieser Experimentierstation *ex-situ* in einer vorgelagerten Präparationskammer. Die Probe wurde hierzu in kaltem Zustand in etwa $d = 2$ cm Entfernung zum kommerziellen Dispenser der Firma SAES Getters positioniert. Der Strom des Dispensers wurde mit $I = 5.3$ A gewählt, um die entsprechenden Zeiten des Bedampfens mit $t_{\min} = 15$ s bis $t_{\max} = 180$ s kurz zu halten. Hierbei wurde eine Aufwärmphase des Dispensers von $t_{\text{start}} = 30$ s bereits abgezogen.

Im Gegensatz zu der *ex-situ*-Präparation an der 1³-ARPES-Experimentierstation lag der Fokus der Experimente an der „Electronic structure factory“ (ESF) an der BL7 der Advanced Light Source in Berkeley (Kalifornien) auf der Durchführung von *in-situ*-Experimenten. Dies bedeutet, dass das Bedampfen der Probe und somit die Adsorption direkt parallel zur Messung durchgeführt wurde. Der Dispenser befand sich hierfür in einer größeren Entfernung von $d = 5$ cm, um den Einfluss von elektrischen Feldern aufgrund des Dispenserstroms auf die Photoelektronen zu minimieren. Der Strom wurde mit $I = 5.4$ A gewählt. Mittels des hohen Abstandes des Dispensers wurde das Bedampfen verlängert und die Entwicklung der elektronischen Struktur konnte sehr detailliert verfolgt werden. Eine Photonenenergie von $h\nu = 119$ eV wurde genutzt, um den gesamten AL-Schnitt der Brillouinzone parallel mit dem Scienta R4000-Analysator abzubilden. Hierfür wurde linear polarisierte Strahlung unter einem Einfallswinkel von 45° bezüglich des Analysators genutzt. Der Strahl war auf einen Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ fokussiert. Das Bedampfen wurde bei entscheidenden Veränderungen in der elektronischen Struktur unterbrochen, um eine komplette Karte der Fermifläche aufzunehmen. Hierfür wurde die Probe auf dem Sechs-Achsen-Manipulator im Winkel senkrecht zur Detektionsebene um $\pm 5^\circ$ in Schritten von 0.2° verkippt. Während der gesamten Messung war die Probe auf eine Temperatur von $T = 30$ K gekühlt, und die Energieauflösung wurde an einer Fermikante zu $\Delta E = 35$ meV bestimmt. Während des Bedampfens betrug der Druck in der UHV-Kammer $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Experimente zur Untersuchung der Dispersion der elektronischen Struktur senkrecht zur Probenoberfläche wurden ebenfalls an der ESF an der Advanced Light Source durchgeführt. Hierfür wurden Photonenenergieserien von $h\nu = 80$ eV bis $h\nu = 140$ eV in Schritten von $\Delta h\nu = 0.5$ eV aufgenommen. Bei diesen Messungen kam ein Scienta SES 200-Analysator zum Einsatz. Die restlichen experimentellen Bedingungen entsprechen der vorangegangenen Beschreibung.

6.2 *In-situ*-Kalium-Adsorption auf 1T-TiSe₂ im Vergleich mit Cu_xTiSe₂

Die Daten des *in-situ*-Experiments sind in Abbildung 6.1 zusammenfassend dargestellt. Es sind sowohl die Entwicklung der Fermifläche um den *L*-Hochsymmetriepunkt herum als auch diverse Energieschnitte der Hochsymmetriepunkte *L* und *A* und des K-3p-Rumpfniveaus gegen den Grad der Dotierung aufgetragen (siehe Abbildung 6.1 (a)). An diversen Zeitpunkten wurde das Bedampfen unterbrochen und eine vollständige Abbildung der elektronischen Struktur aufgenommen. Diese Zeitpunkte sind in Abbildung 6.1 (a) gekennzeichnet und in Abbildung 6.1 (b) - (g) dargestellt.

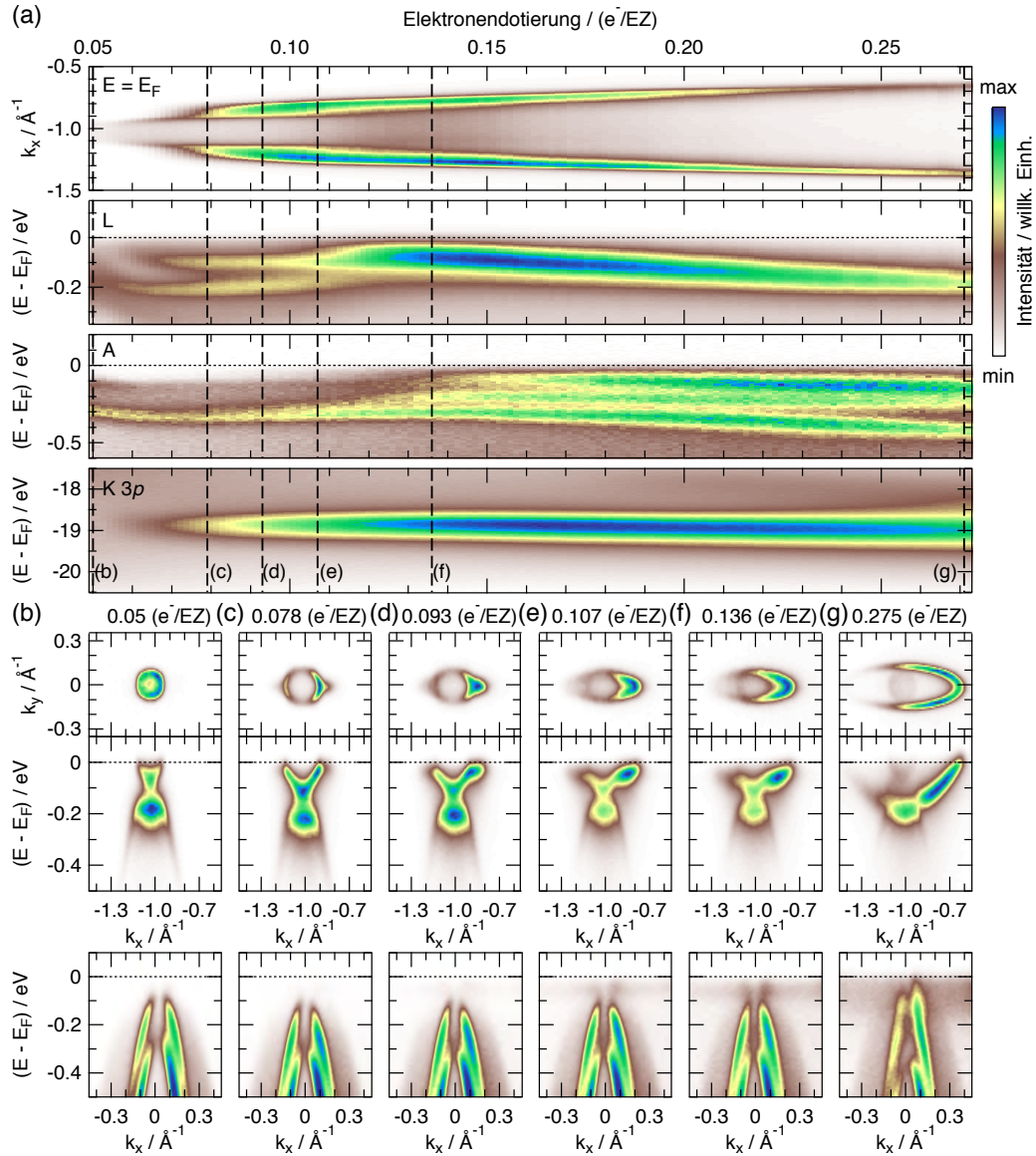


Abbildung 6.1: ARPES an K:1T-TiSe₂ während der Adsorption von Kalium ($h\nu = 119$ eV, $T = 30$ K): (a) Die vier Hauptgrafiken zeigen die Evolution der elektronischen Struktur mit zunehmender Elektronendotierung durch Adsorption von Kalium. Die erste Abbildung zeigt die Impulsverteilung (MDC) um den L -Punkt mit dem Öffnen der Ti-3d-Tasche, darunter folgen mehrere EDC am L - und A -Punkt, sowie vom K-3p-Rumpfniveau. (b) - (g) Fermifläche (oben) und Energieschnitte des L - (Mitte) und A -Punktes (unten), jeweils in der AL -Hochsymmetrierichtung. Die zugehörige Elektronendotierung ist oberhalb der Abbildungen angegeben und als gestrichelte Linie in (a) eingezeichnet.

Für eine Analyse ist eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Datensätze wichtig. Hierfür wird die Anzahl der dotierten Elektronen je Einheitszelle (EZ¹) anhand der Ausdehnung der Fermiflächenellipse des Ti-3*d*-Bandes bestimmt. Die Fläche der Ellipse wird, wie zum Beispiel in Abbildung 6.1 (b) oben abgebildet, im reziproken Raum berechnet und ins Verhältnis zur Gesamtfläche der Oberflächenbrillouinzone gesetzt. Unter der Annahme, dass ein mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetztes Band vollständig unterhalb der Fermienergie liegt und sich somit über die gesamte Brillouinzone erstreckt, wird das entsprechende Flächenverhältnis mit 2 Elektronen multipliziert, um die Dotierung abzuschätzen. Die Ungenauigkeit dieser Abschätzung liegt in der Bestimmung der Ausdehnung der Ti-3*d*-Ellipse. Deren Fläche wird mit Hilfe der beiden Halbachsen berechnet, welche anhand der Banddurchtritte durch die Fermifläche bestimmt werden. Die Dotierung y berechnet sich somit durch

$$y = \frac{3\pi ab}{A_{BZ}} 2 (e^- / \text{EZ}), \quad (6.1)$$

wobei a und b die beiden Halbachsen der Ellipse und A_{BZ} die Fläche der hexagonalen Brillouinzone darstellt.

Ti-3*d*-Band

In der Abbildung 6.1 (a) ist die zunehmende Expansion der Ti-3*d*-Ellipse zu erkennen. Die Abbildung zeigt die kurze Halbachse der Ellipse bei zunehmender Dotierung. In den Abbildungen 6.1 (b) - (g) jeweils oben ist die Änderung der Form dieser Ellipse zu erkennen. Zunächst ist der Charakter eher kreisförmig und bei hoher Dotierung zunehmend elliptischer. Das Verhältnis der Halbachsen ändert sich systematisch von 1.26 vor dem Bedampfen zu 3.22 bei hoher Dotierung. In Abbildung 6.1 (c) und (d) sind deutliche Fortsätze an der Spitze der Ellipse in der *AL*-Hochsymmetrierichtung zu erkennen. Diese Änderungen der Banddispersion nahe der Fermienergie sind in den jeweils darunter dargestellten Energie-Impulsschnitten noch deutlicher auszumachen. Bei hoher Dotierung ändert sich die Form wieder zu rein elliptisch, und das Ti-3*d*-Band tritt wieder ohne Abweichung vom parabolischen Verlauf durch die Fermienergie. Die Änderung der Banddispersion treten im Bereich von einer Dotierung von $y = 0.07 (e^- / \text{EZ})$ bis $y = 0.16 (e^- / \text{EZ})$ auf, wie anhand der Verbreiterung der Banddurchtritte durch die Fermifläche in Abbildung 6.1 (a) zu erkennen ist. In Abbildung 6.1 (a) ist ebenfalls das Ti-3*d*-Bandminimum am *L*-Hochsymmetriepunkt dargestellt. Hierbei ist zunächst ein schnelles Absenken des Bandes bis zu einer Dotierung von $y = 0.07 (e^- / \text{EZ})$ zu erkennen. Danach erscheint das Bandminimum nahezu konstant bis zu einer Dotierung von $y = 0.12 (e^- / \text{EZ})$ und senkt sich mit steigender Dotierung weiter ab. Darüber hinaus ist in Abbildung 6.1 (g) innerhalb der Ellipse ein kreisförmiges Band mit schwacher Intensität zu erkennen, dessen Ausmaße haargenau zu dem kreisförmigen Band im undotierten Fall passen. An dieser Stelle ist ein Durchscheinen der elektronischen Bandstruktur der zweiten Dreierlage des Kristalls zu erkennen, deren elektronische Struktur unverändert erscheint. Das Kalium wird also tatsächlich nur adsorbiert und die geringe Substrattemperatur verhindert eine Interkalation des Kaliums. Die Dotierung des Ti-3*d*-Bandes lässt sich somit nicht nach dem

¹Einheitszelle

rigid-band-Modell beschreiben, welches eine gleichmäßige energetische Absenkung aller Bänder mit zunehmender Elektronendotierung erwarten ließe. Darüber hinaus lässt sich festhalten, dass sich eine elektronische Entkopplung der obersten Dreierlage des Kristalls beobachten lässt.

Se-4p-Band

Die energetische Verschiebung des Se-4p-Bandes am A -Hochsymmetriepunkt (Abbildung 6.1 (a)) entspricht dem des Ti-3d-Bandes. Zunächst senken sich die elektronischen Zustände bis zu einer Dotierung von $y = 0.07$ (e^-/EZ) ab und steigen daraufhin in der Energie wieder leicht an bis zu einer Dotierung von $y = 0.125$ (e^-/EZ). Bei dieser Dotierung kommt es zu einer Aufspaltung der beiden deutlich sichtbaren Se-4p-Bänder in drei Komponenten, die mit steigender Dotierung in der Energie abgesenkt werden. Das ursprünglich dritte Se-4p-Band ist lediglich in den Abbildungen 6.1 (b) - (g) als Schatten zu erkennen und somit zusätzlich zu den oben erkennbaren Komponenten vorhanden. Die ähnlichen Intensitäten der drei Bänder lassen darauf schließen, dass es sich hier im Gegensatz zum Ti-3d-Band nicht um ein Durchscheinen der zweiten Dreierlage handelt, sondern die Bänder alle der obersten Dreierlage entstammen und somit tatsächlich eine Aufspaltung der Selenbänder vorliegt. Darüber hinaus lassen sich ab einer Dotierung von $y = 0.12$ (e^-/EZ) Fortsätze der Selenbänder hin zur Fermienergie erkennen, welche mit weiterem Bedampfen an Intensität zunehmen. Darüber hinaus entsteht eine diffuse Intensitätsverteilung, die sich über einen großen Bereich der Brillouinzone um den A -Hochsymmetriepunkt erstreckt.

CDW-Signatur

Durch eine Rückfaltung der Se-4p-Bänder vom Γ - an den L -Hochsymmetriepunkt äußert sich die CDW in der elektronischen Bandstruktur. So sind in den Energie-Impuls-Karten des L -Hochsymmetriepunktes (Abbildung 6.1 (b) - (f) Mitte) nach unten geöffnete Parabeln entsprechend der Se-4p-Bänder zu erkennen. Diese Bänder sinken zunächst in der Energie bis zu einer Dotierung von $y = 0.07$ (e^-/EZ) ab, ähnlich dem normalen Se-4p-Bändern. Darüber hinaus steigen die rückgefalteten Bänder allerdings in ihrer Energie an und verlieren an spektraler Intensität, im Gegensatz zu den normalen Se-4p-Bändern, welche bei diesen Dotierungen in der Energie konstant erscheinen. Bei einer Dotierung von $y = 0.15$ (e^-/EZ) sind schließlich keine rückgefalteten Bänder mehr zu erkennen, und die CDW hat sich aufgelöst. Ähnlich dem Ti-3d-Band erkennt man in Abbildung 6.1 (g) allerdings das Durchscheinen der CDW-Signatur der zweiten Dreierlage. Es zeigt sich, dass die CDW lediglich in der obersten Dreierlage unterdrückt wird.

K-3p-Rumpfniveau

Das K-3p-Rumpfniveau nimmt mit steigender Dotierung an spektraler Intensität zu. Es ist zunächst lediglich ein Niveau nachweisbar, erst bei hohen Dotierungen ist eine leichte Schulter bei niedrigeren Energien erkennbar. Die vorhandene Symmetrie des Rumpfniveaus deutet auf einen nicht-metallischen Zustand des adsorbierten Kaliums. Dies und die verbleibend starke Intensität der Ti-3d- und Se-4p-Bänder lässt auf einen Grad der Bedeckung durch das Kalium unterhalb von einer Monolage schließen.

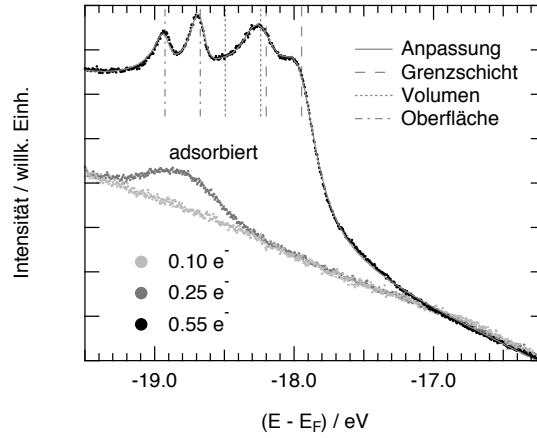


Abbildung 6.2: Spektrale Intensität des K-3p-Rumpfniveaus nach unterschiedlichen Zeiten des Bedampfens. Zur Vergleichbarkeit ist die Elektronendotierung angegeben. Das Spektrum der höchsten Dotierung wurde mit drei Doniach-Šunjić-Linienprofilen angepasst und jeweils eine Spin-Orbit-Aufspaltung berücksichtigt. Die Aufnahmen entstanden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 47$ eV und bei einer Temperatur von $T = 1$ K.

In Abbildung 6.2 ist der Einfluss von steigender Dotierung auf das K-3p-Rumpfniveau anhand von *ex-situ*-Daten der 1^3 -ARPES-Experimentierstation dargestellt. Bei geringer Dotierung zeigt sich, wie in dem voran beschriebenen *in-situ*-Experiment, zunächst ein einzelnes energetisch breites Rumpfniveau, welches dem adsorbierten Kalium zugeordnet werden kann. Die Symmetrie deutet auch hier auf einen nicht-metallischen Zustand. Anders verhält es sich bei hoher Dotierung. Die spektrale Verteilung zeigt energetisch schmalere Rumpfniveaus. Eine Anpassung mit Doniach-Šunjić-Linienprofilen identifiziert drei Komponenten, welche zusätzliche eine für Kalium typische Spin-Orbit-Aufspaltung von 254 meV aufweisen. Die Asymmetrie beträgt in allen Komponenten etwa $\alpha \approx 0.3$, was auf einen eher metallischen Zustand deutet. Das Kalium liegt in drei unterschiedlichen Umgebungen vor. Da eine Interkaltation des Kaliums ausgeschlossen werden kann, liegt es nahe, dass es sich um Kalium an der Grenzschicht, im Volumen und an der Oberfläche zum Vakuum handelt, also eine Bedeckung von mehreren Monolagen entstanden ist. Das Verhältnis der Intensitäten von $I = (2 : 1 : 0.9)$ lässt den Schluss zu, dass es sich um zwei geschlossene Monolagen und eine dritte begonnene Schicht handelt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die geringe Substrattemperatur eine Diffusion an der Oberfläche stark herabsenkt, und somit ein geordnetes Monolagen-Wachstum unwahrscheinlich erscheinen lässt.

Elektronische Entkopplung der obersten Dreierlage

Zur weiteren Untersuchung der energetischen Entkopplung der obersten Dreierlage von K:1T-TiSe₂ sind in Abbildung 6.3 die Ergebnisse der Messungen zur Dispersion der elektronischen Struktur senkrecht zur Oberfläche dargestellt. Die linke Seite der Abbildung zeigt dabei jeweils den undotierten Fall des 1T-TiSe₂ und die rechte Seite den mit $y = 0.35$ (e^-/EZ) dotierten Kristall. Dargestellt sind sowohl die Fermifläche in den angegebenen Hochsymmetrierichtungen sowie der *AL*-Hochsymmetrieschnitt durch die

elektronische Struktur zum Vergleich mit den übrigen Daten.

Vor der Dotierung zeigt sich eine quasi-zweidimensionale Struktur mit einer Konzentration der Ti-3d-Elektronen um den *L*-Hochsymmetriepunkt (siehe Abbildung 6.3 (a)). Darüber hinaus sind in Abbildung 6.3 (b) zwei rückgefaltete Selenbänder am *L*-Hochsymmetriepunkt sowie zwei deutliche Selenbänder und der Schatten des zweiten Se-4p_{xy}-Bandes um den *A*-Hochsymmetriepunkt erkennbar.

Im stark dotierten Fall zeigt die elektronische Bandstruktur, wie bereits in Abbildung 6.1 (g), eine weitere Aufspaltung der Selenbänder. Gleichfalls ist die Signatur der CDW in Form der rückgefalteten Selenbänder lediglich als Schatten erkennbar und deutet wiederum auf ein Durchscheinen der elektronischen Struktur der zweiten Dreierlage. Darüber hinaus ist ebenfalls die diffuse Intensität am Fermi-niveau, welche sich über große Teile der Brillouinzone erstreckt, erkennbar. Das bestimmende Element ist allerdings das Ti-3d-Band. Im dotierten Fall in Abbildung 6.3 (a) ist eine wesentlich homogenere Verteilung der spektralen Intensität entlang der Hochsymmetrierichtung senkrecht zur Kristalloberfläche erkennbar. Dies zeigt eine Entkopplung der obersten Dreierlage und somit einen Übergang in eine vollständig zweidimensionale elektronische Struktur an.

K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂ im Vergleich

Die in Abbildung 6.4 gezeigten Daten der elektronischen Struktur von K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂ sind mit Hilfe der *I*³-ARPES-Experimentierstation entstanden. Die Daten wurden mit einer Energieauflösung von $\Delta E = 3.5$ meV aufgenommen. Die Abbildungen zeigen jeweils den Γ - und *L*-Hochsymmetriepunkt im ΓK - beziehungsweise *LH*-Hochsymmetrieschnitt. Abgebildet sind eine undotierte und zwei dotierte elektronische Strukturen von K:1T-TiSe₂, sowie drei unterschiedlich dotierte elektronische Strukturen von Cu_xTiSe₂.

Die Änderungen in der elektronischen Struktur von K:1T-TiSe₂ mit steigender Dotierung durch Adsorption von Kalium passen zu den bereits vorgestellten *in-situ*-Experimenten. Es lassen sich durch die hohe Energie- und Winkelauflösung aber zusätzliche Details ausmachen. Auffällig ist der Verlauf des äußeren Se-4p_{xy}-Bandes, dieses zeigt sowohl im undotierten als auch im leicht dotierten Fall eine k^4 -Abhängigkeit. Diese Struktur wird in der Literatur als „Mexican hat“ bezeichnet [216, 217]. Sie zeigt sich ebenfalls in den Daten der niedrig- und mittel-dotierten Cu_xTiSe₂-Kristalle. Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂ stellt das Auftauchen des rückgefalteten Ti-3d-Bandes am Γ -Hochsymmetriepunkt bei Dotierungen von $y = 0.1$ (e^- /EZ) dar. Das Ti-3d-Band erscheint im undotierten Fall lediglich als sehr diffuse, aber scharf begrenzte Intensität. Mit leichter Dotierung werden die Banddurchtritte des Ti-3d-Bandes deutlich intensiver gegenüber dem Bandminimum und die Bandlücke zwischen dem Ti-3d-Band und dem rückgefalteten Se-4p-Band wächst deutlich an. Bei hoher Dotierung wird wie bereits zuvor die CDW unterdrückt. Einschnürungen am Ti-3d-Band bei $y = 0.55$ (e^- /EZ) deuten auf eine Wechselwirkung mit der zweiten Dreierlage und den dort weiterhin vorhandenen rückgefalteten Se-4p-Bändern hin. Die hier gewählte Photonenenergie ist wesentlich oberflächensensitiver als im Fall der *in-situ*-Experimente, so dass ein Durchscheinen der zweiten Dreierlage nicht zu beobachten ist.

Die Daten zu unterschiedlichen Dotierungen von Cu_xTiSe₂ zeigen eine ähnliche Entwicklung der elektronischen Struktur mit steigender Dotierung. Es lassen sich allerdings

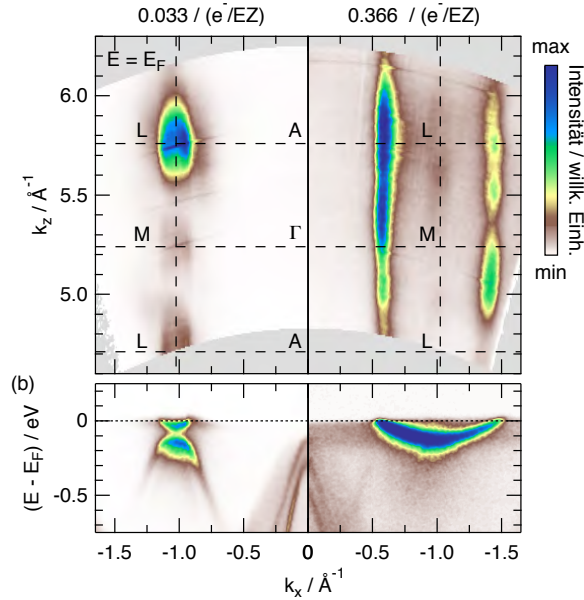


Abbildung 6.3: Dispersion entlang der k_z -Richtung: (a) Das Spiegelbild zeigt die Photoemissionsintensität für Photonenenergien zwischen $h\nu = 80$ eV und $h\nu = 140$ eV bei $T = 30$ K. Die linke Seite zeigt das reine 1T-TiSe₂ und die rechte Seite das hoch-dotierte K:1T-TiSe₂. Zur Transformation wurde ein inneres Potential von $V_0 = 14.8$ eV angenommen. (b) Energie-Impuls-Verteilung in der AL -Ebene bei $k_z = 5.76 \text{ \AA}^{-1}$.

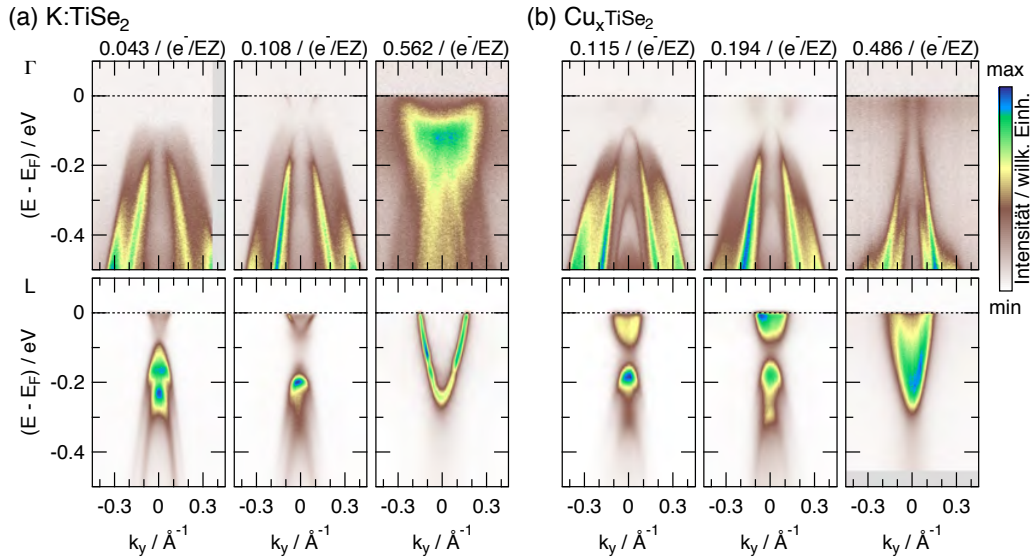


Abbildung 6.4: Evolution der Bandstruktur mit steigender Elektronendotierung von (a) K:1T-TiSe₂ im Vergleich zu (b) Cu_xTiSe₂: Energie-Impuls-Verteilung in der ΓK - ($h\nu = 31$ eV, oben) und der LH -Ebene ($h\nu = 47$ eV, unten). Alle ARPES-Aufnahmen wurden bei $T = 1$ K und einer Energieauflösung von $\Delta E = 3.5$ meV erzielt.

auch einige entscheidende Unterschiede ausmachen. Zum einen erscheinen die Se-4p-Bänder generell schärfer in diesem Material, so lassen sich im leicht dotierten Fall mit $y = 0.1$ (e^-/EZ) sogar die Bandmaxima der Selenbänder ausmachen. Dagegen wirken die Ti-3d-Bänder in allen Daten zu verschiedenen Cu_xTiSe₂-Kristallen diffuser. Dies wird eventuell von einer leicht inhomogenen Dotierung im Kristall hervorgerufen. Zum anderen scheint sich der Bandabstand zwischen Titan- und Selenbändern mit steigender Dotierung nicht zu vergrößern und die Selenbänder werden bis zu einer Dotierung von $y = 0.2$ (e^-/EZ) kaum in der Energie abgesenkt. Darüber hinaus ist bei dieser Dotierung ebenfalls die CDW noch vorhanden, was in K:1T-TiSe₂ nicht der Fall ist. Im hoch-dotierten Fall von Cu_xTiSe₂ sind lediglich zwei Selenbänder zu erkennen. Es gibt keine weitere Aufspaltung wie im Falle von K:1T-TiSe₂. Dagegen erscheint das obere Selenband stark zur Fermienergie hin gestreckt, es verläuft annähernd senkrecht und es schneidet die Fermienergie. Bei dieser Dotierung ist Cu_xTiSe₂ ein reines Metall. Dieser Bandverlauf ähnelt sehr den Ergebnissen, welche bei der Interkalation mit Rubidium beobachtet wurden [27].

Abschließend ist zu erwähnen, dass in den hochauflösenden Daten sowohl von K:1T-TiSe₂ als auch von Cu_xTiSe₂ kein direkter Nachweis von SC in der elektronischen Bandstruktur in Form von Energielücken am Fermi-niveau möglich ist, obwohl die Sprungtemperatur zumindest im Falle von Cu_xTiSe₂ bei einer Dotierung von $y = 0.1$ (e^-/EZ) ($T_C = 2.45$ K) und $y = 0.2$ (e^-/EZ) ($T_C = 2.75$ K) nachweislich unterschritten ist. Lediglich die überhöhte Intensität im Ti-3d-Band in K:1T-TiSe₂ bei $y = 0.1$ (e^-/EZ) könnte ein erstes Indiz für einen supraleitenden Zustand sein.

6.3 Analyse der Bandstrukturenormierung in K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂

Ausgangspunkt der weiteren Diskussion der Daten soll der im Folgenden zusammengefasste Abschnitt des Übersichtsartikels von Rossnagel zum Thema Rubidium-Deposition auf 1T-TiSe₂ darstellen [27]. Darin wird die Evolution der Bandstruktur von 1T-TiSe₂ mittels ARPES zum einen während der *in-situ*-Interkalation mit Rubidiumatomen und zum anderen während der *in-situ*-Adsorption von Rubidiumatomen beschrieben. Ausgangspunkt ist die elektronische Bandstruktur in der CDW-Phase bei tiefen Temperaturen. Das Selenband-Maximum wird bei $E = -140$ meV und das Titanband-Minimum bei $E = -10$ meV bezüglich der Fermienergie lokalisiert.

Die Interkalation von Fremdatomen führt zu einer Anhebung der Se-4p_{xy}-Bänder auf $E = -90$ meV bei gleichzeitiger Absenkung des Se-4p_z-Bandes. Darüber hinaus führt das Anheben der Fermienergie durch die Dotierung zu einem Titanband-Minimum von $E = -75$ meV und die CDW ist aufgelöst. Das Verhalten ist keineswegs mit dem *rigid-band*-Modell zu erklären, was an der gegenläufigen Verschiebung der unterschiedlichen Selenbänder deutlich wird. Die beschriebenen Ergebnisse passen sehr gut zu denen der hoch dotierten Cu_xTiSe₂-Kristalle. Besonders das starke Absenken der Se-4p_z-Bandes und die stärkere Aufspaltung der beiden Se-4p_{xy}-Bänder lassen sich ebenfalls in der Entwicklung der elektronischen Bandstruktur von Cu_xTiSe₂ beobachten.

Während des Adsorptionsprozesses wird eine andere Entwicklung beschritten. Zunächst kommt es zu einer *rigid-band*-artigen Anhebung der Fermienergie durch die einsetzende Dotierung mit Elektronen. Dies hat zur Folge, dass sowohl das Selenband-Maximum

als auch das Titanband-Minimum in der Energie absinken. Bei weiterer Dotierung kommt es zu einer gegenläufigen Entwicklung und das Selenband-Maximum wird wieder angehoben. Dies setzt sich fort, bis es zur Unterdrückung der CDW kommt. Bei weiterer Dotierung lässt sich die Entwicklung wieder eher als *rigid-band*-artig beschreiben und das Selenband-Maximum und Titanband-Minimum werden energetisch weiter abgesenkt. Diese Entwicklung stimmt mit den in diesem Kapitel präsentierten *in-situ*-Daten überein.

Es liegt nahe, dass die *p-d*-Bandinteraktion entscheidend für die Entstehung und Auflösung der CDW ist. Während bei der Adsorption lediglich die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband erhöht wird, kommt es bei der Interkalation zusätzlich zur Änderung der senkrechten Gitterkonstante. Infolge dessen kommt es zu einer Änderung des orbitalen Überlapps zwischen den Dreierlagen und damit einhergehend zu einer starken Auswirkung auf das Se-4p_z -Band.

Es werden zwei Modelle zur Entstehung der CDW diskutiert. Zum einen die in Kapitel 2.2 vorgestellte Exzitonische-Isolator-Instabilität. Dieser Mechanismus benötigt drei Voraussetzungen für die Entstehung einer CDW. Zum einen eine kleine Bandlücke zwischen den *p*- und *d*-Bändern im Bereich der exzitonischen Bindungsenergie, welche nicht zweifelsfrei nachweisbar ist, da es bereits oberhalb des Phasenübergangs zu CDW-Fluktuationen kommt und somit auch bei hohen Temperaturen ($T > T_C$) nicht direkt der Grundzustand betrachtet wird. Als zweites benötigt der exzitonische Isolator eine geringe Ladungsträgerkonzentration als Voraussetzung, welche in 1T-TiSe_2 vorhanden ist. Darüber hinaus ist eine große Lebensdauer der Exzitonen entscheidend. Diese wurde anhand der Bandbreite des Ti-3d -Bandes mit $\hbar/\tau = 75 \text{ meV}$ berechnet und wurde auf eine starke Elektron-Phonon-Streuung in 1T-TiSe_2 zurückgeführt. Diese Bedingung ist somit nicht erfüllt. Das zweite Modell betrachtet den Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung. Dieser ähnelt der in Kapitel 2.2 vorgestellten Peierls-Instabilität. Der Jahn-Teller-Effekt stellt das Äquivalent bei starker Kopplung dar. Unter Betrachtung des Jahn-Teller-Mechanismus kommt es bei einer Verkürzung der Titan-Selen-Bindung zu einem Absenken und weiteren Aufspalten der Selenbänder. Diese Änderungen erscheinen in Anbetracht der vorgestellten Daten plausibel, da gerade die Lage der Selenbänder starken Variationen bei der Dotierung ausgesetzt ist. Allerdings ist der Ausgangspunkt des Jahn-Teller-Mechanismus ein halbmolekularer Zustand, welcher sich bisher nicht zweifelsfrei nachweisen ließ. Neuere Literatur geht von einer Kombination dieser beiden Mechanismen aus, wobei der Jahn-Teller-Effekt und die damit entstehende PLD als treibende Kraft und die Kondensation von Exzitonen als stärkender Effekt angesehen wird [218].

Ausgehend von dieser Zusammenfassung ergeben sich vier Fragestellungen, denen im Folgenden nachgegangen werden soll:

- Welchen Einfluss haben die adsorbierten Alkaliatome auf die kovalenten Bindungen in der obersten Dreierlage?
- Welche Unterschiede entstehen bei der Interkalation von Kupferatomen im Vergleich zu der von Alkaliatomen?
- Können die Ergebnisse zur Klärung der Fragestellung nach dem halbmolekularen oder halbleitenden Grundzustand beitragen?
- Welche weiteren Erkenntnisse lassen sich bezüglich des CDW-Mechanismus gewinnen?

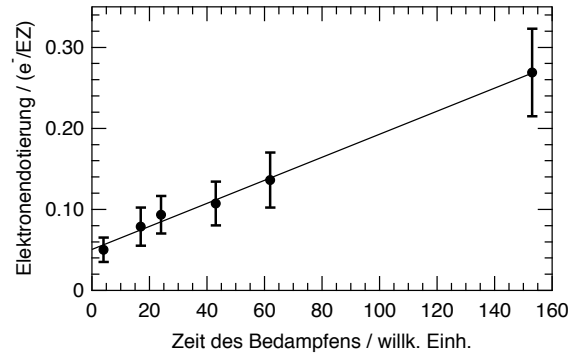


Abbildung 6.5: Zusammenhang zwischen der Zeit des Bedampfens mit Kaliumatomen und der jeweiligen Dotierung mit Elektronen y . Die Zeit des Bedampfens ist hierbei in der Nummer des Spektrums angegeben, da für jede Aufnahme dieselbe Zeiteinheit benötigt wurde. Die Datenpunkte sind aus den Fermikarten aus Abbildung 6.1 (b) - (g) berechnet worden. Die Ungenauigkeit ergibt sich aus der Unsicherheit in der Bestimmung der genauen Position des Banddurchtritts.

Adsorption von Kaliumatomen

Stoltz *et al.* haben die Adsorption und Interkalation von Rubidiumatomen an 1T-TiSe₂ mittels Rumpfniveauspektroskopie eingehend untersucht [91]. Deren Ergebnisse decken sich mit den hier angestellten Beobachtungen. Bei einem GRad der Bedeckung unterhalb einer Monolage befindet sich das Kalium in einer dispersen Phase, es kommt zur Bildung ionischer Bindungen durch den Elektronentransfer vom Kalium zum Substratmaterial. Gleichzeitig sorgen diese ionischen Bindungen für eine Konzentration der dotierten Ladungsträger in der obersten Dreierlage der Kristalls. Diese Phase zeichnet sich durch symmetrische Linienprofile der Kaliumrumpfniveaus aus.

Ab einer Dotierung von $y = 0.17$ (e^-/EZ) deutet eine zunehmende Asymmetrie des Linienprofils auf die Bildung von metallischen Inseln aus Kaliumatomen an der Oberfläche. Dies sollte die ionischen Bindungen zwischen dem Kalium und dem Selen schwächen und könnte die Ursache für die Umkehr der Energieverschiebung der Se-4*p*-Bänder darstellen. Ab einer Dotierung von $y = 0.2$ (e^-/EZ) beginnt das Wachstum von Kalium in einer anderen chemischen Umgebung, welche sich als hochenergetische Schulter im K-3*p*-Rumpfniveau mit einer energetischen Separation von $\Delta E = 850$ meV äußert. Es beginnt das Wachstum der zweiten Monolage, und in dieser Phase lassen sich Kaliumatome an der Oberfläche zum Vakuum und darunter liegendes Kalium der Grenzschicht zum Substrat unterscheiden. Trotz der Änderung in den Bindungsverhältnissen lässt sich, wie in Abbildung 6.5 ersichtlich, bis zu dieser Phase eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zeit des Bedampfens und der Elektronendotierung nachweisen.

Bei weiterem Bedampfen mit Kalium beginnt schließlich die Bildung der dritten Monolage, und es lässt sich eine dritte chemische Umgebung unterscheiden [91]. In Abbildung 6.2 sind diese drei Komponenten der Argumentation von Stoltz *et al.* folgend als Grenzschicht, Volumen und Oberfläche bezeichnet. Es zeigt sich weiterhin eine energetische Separation von $\Delta E = 850$ meV zwischen dem zuvor adsorbierten Kaliumatomen und dem später als Grenzschicht fungierenden Kalium.

Die zusätzliche Aufspaltung der Se-4*p*-Bänder bei hoher Dotierung wurde von Stoltz *et al.* ebenfalls in den Se-3*d*-Rumpfniveaus beobachtet. Der Effekt wird, aufgrund der identischen Intensität der Rumpfniveauelementen, auf die entstehenden Selen-Alkali-Verbindungen in der obersten Chalkogenlage zurückgeführt. Somit würde sich die obere und die untere Chalkogenlage in der obersten Dreierlage in ihrem energetischen Zustand unterscheiden [91]. Die identischen Intensitäten der Se-4*p*-Valenzbänder stützen diese Annahme. Eine weitere Interpretationsmöglichkeit bieten Kim *et al.*, welche den Einfluss der Adsorption von Kaliumatomen auf schwarzem Phosphor untersucht haben [219]. Aufgrund der ionischen Bindung kommt es zur Entstehung eines elektrischen Feldes in der obersten Kristalllage und durch den auftretenden Stark-Effekt zu einer Veränderung der elektronischen Struktur. Der beobachtete Effekt ist stark genug, um einen Halbleiter-Halbmatal-Übergang zu injizieren. Eine endgültige Klärung würde durch die parallele Detektion eines Titan-Rumpfniveaus erreicht werden. Lässt sich eine ebenso große Aufspaltung wie in den Selniveaus nachweisen, würde dies die Theorie des Stark-Effekts weiter stärken.

Interkalation von Kupferatomen

In der Literatur besteht ein deutlicher Widerspruch in den veröffentlichten ARPES-Daten zu Cu_xTiSe₂ trotz ähnlicher untersuchter Dotierungen [93,94]. Die Unterschiede sind eventuell auf die bereits in Kapitel 2.4 angesprochene zufällige Verteilung der Kupferatome bei der Interkalation und die damit verbundene Abhängigkeit der ARPES-Ergebnisse von der jeweiligen Kristallspaltung zurückzuführen. Deswegen wird hier auf die Angabe einer Dotierung *x* verzichtet, und zum Vergleich lediglich die Elektronendotierung *y* herangezogen. Beide Veröffentlichungen beschreiben eine energetische Absenkung der Selen- und Titanbänder mit steigender Dotierung, allerdings sehen Zhao *et al.* ein *rigid-band*-artiges Verhalten, welches nicht mit den Daten von Qian *et al.* und den hier vorgestellten Daten vereinbar ist. Qian *et al.* und auch die hier vorgestellten Daten zeigen deutliche Änderungen im Bandverlauf und in der Bandlücke zwischen den Selen- und Titanbändern. Beide Veröffentlichungen kommen in Übereinstimmung mit den hier präsentierten Daten zum Schluss, dass der Phasenübergang in einen supraleitenden Zustand durch die Erhöhung der Zustandsdichte am Fermi-niveau hervorgerufen wird und die Unterdrückung der CDW durch die Änderung der Elektron-Loch-Symmetrie und der damit reduzierten Möglichkeit zur Bildung von Exzitonen ausgelöst wird. Auch die mit steigender Dotierung zunehmende inelastische Elektron-Phonon-Streuung wird durch die hier vorgestellten Daten (siehe Abbildung 6.4 (b)) bestätigt. Diese wird als Ursache für die sinkende Sprungtemperatur oberhalb von *x* = 0.08 ausgemacht.

Diese Schlussfolgerungen werden weiter unterstützt von Jishi *et al.*, welche die Bandstruktur mittels DFT von Cu_xTiSe₂ mit unterschiedlicher Kupferdotierung untersucht haben [220]. Sie kommen zusätzlich zu den bereits oben genannten zu der Schlussfolgerung, dass die übermäßig starke energetische Absenkung der Selenbänder durch Kupfer-Selen-Bindungen und damit einhergehend durch eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der zusätzlichen Elektronen an den Gitterplätzen der Selenatome zu Stande kommt.

Im Vergleich mit der Dotierung durch Alkaliatome finden sich stärkere Ähnlichkeiten in der Bandstruktur von Cu_xTiSe₂ und der von Rb_xTiSe₂ (Interkalation von Alkaliatomen) gegenüber der von K:1T-TiSe₂ (Adsorption von Alkaliatomen). In beiden Bandstrukturen

zeigt sich eine deutliche Absenkung des Se-4 p_z -Bandes, welche bei Adsorption nicht in diesem Ausmaß beobachtet wird [27]. Unterschiede lassen sich in der Banddispersion der Se-4 p_{xy} -Bänder ausmachen, welche bei Cu_xTiSe₂ die Fermienergie schneiden und der Kristall somit einen metallischen Zustand einnimmt. Dies wird durch Messungen des elektrischen Transports bestätigt. Der Alkali-interkalierte Kristall nimmt lediglich einen halbmagnetischen Zustand ein.

Der Normalzustand von 1T-TiSe₂: Halbmetall oder Halbleiter?

Zunächst sei vorweg angemerkt, dass ARPES nicht direkt zur Klärung dieser Frage beisteuern kann, sondern lediglich indirekte Hinweise geben kann. Dies liegt daran, dass die elektronische Struktur nicht im Normalzustand beobachtet werden kann. Selbst bei Temperaturen oberhalb des CDW-Phasenübergangs ($T > T_{\text{CDW}}$) wirken sich Ladungsfluktuationen auf die elektronischen Struktur aus [27]. Darüber hinaus besteht die Vermutung, dass, obgleich der ausgeprägten Zweidimensionalität der TMDC, gerade die Selenkomplexe eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung der Orbitale über die van-der-Waals-Lücke hinaus aufweisen [221]. Dies führt dazu, dass die elektronische Struktur der obersten Dreierlage und damit die Untersuchung mit der oberflächensensitiven Methode ARPES ein verzerrtes Bild der elektronischen Struktur zeichnen kann.

Dieser Fragestellung widmeten sich Fang *et al.*, indem sie mittels DFT die Unterschiede der elektronischen Struktur von 1T-TiSe₂ im Volumenkristall, im system weniger Dreierlagen und in der Monolage untersucht haben [222]. Deren Ergebnisse zeigen, dass die elektronische Struktur von 1T-TiSe₂ im Gegensatz zu 1T-TiS₂, dessen elektronische Struktur einen Übergang vom Halbmetall zum Halbleiter bei der Reduktion auf eine Monolage vollzieht, in jedem Fall einen Bandüberlapp zwischen dem Se-4 p - und dem Ti-3 d -Band und somit halbmagnetisches Verhalten zeigt. Der Bandüberlapp reduziert sich von $\Delta E_{\text{Vol}} = -0.8 \text{ eV}$ auf $\Delta E_{\text{Mono}} = -0.06 \text{ eV}$, und die Bandbreiten nehmen beim Übergang zur Monolage systematisch ab. Darüber hinaus verringert sich die Dispersion der elektronischen Bänder senkrecht zur Oberfläche deutlich.

Die Ergebnisse von Monney *et al.* stehen zu denen von Fang *et al.* im Widerspruch. Monney *et al.* zeigen mittels DFT, dass der Grundzustand der elektronischen Struktur von 1T-TiSe₂ eine Bandlücke aufweist, also halbmagnetisch ist, und lediglich ein inkohärenter Anteil des Ti-3 d -Bandes zu einem scheinbaren Bandüberlapp führt [223]. Im Detail haben sie sich die unterschiedlichen Einflüsse von Elektron-Phonon- und Elektron-Loch-Wechselwirkung und deren Einfluss auf einen halbmagnetischen und halbleitenden Grundzustand angesehen. Sie kommen zu dem Schluss, dass das markante *phonon-softening*, welches als Voraussetzung für das Auftreten der CDW-Phase angesehen wird, lediglich im Halbleiter zu Stande kommt. In beiden Fällen kommt es zu einem Verlust an spektraler Intensität an der Spitze des Se-4 p -Bandes, ebenso wie in den hier vorgestellten Daten, und zu einem Auftreten des Ti-3 d -Bandes unterhalb der Fermienergie. Im Unterschied zum Halbmetall, bei dem dies durch ein Schieben des Titanbandes hervorgerufen wird, kommt es im Halbleiter zu einer Aufspaltung in einen kohärenten, unbesetzten Anteil und einen inkohärenten Anteil unterhalb der Fermienergie, wodurch der Halbleiter wie ein Halbmetall erscheint.

Die von Monney *et al.* berechnete spektrale Verteilung des inkohärenten Anteils des Ti-3 d -Bandes stimmt erstaunlich gut mit den hochaufgelösten Daten der undotierten und

der leicht dotierten Bandstruktur von 1T-TiSe₂ beziehungsweise K:1T-TiSe₂ überein (siehe Abbildung 6.4 (a)). Sie zeigen eine sehr diffuse Intensitätsverteilung am Bandminimum des Ti-3d-Bandes mit einer Erhöhung des Spektralgewichts nahe der Fermienergie.

In der CDW-Phase scheinen auftretende Bandrepulsionen durch die Rückfaltung der Bänder an identische Hochsymmetriepunkte einen Überlapp der Bänder unabhängig von der Dotierung zu verhindern. Mit der Unterdrückung der CDW durch ansteigende Dotierung vollzieht sich dann ein Übergang zum Halbmetall. Dieser Überlapp wächst bis zu einem Maß von $\Delta E_{\text{Vol}} = -0.2 \text{ eV}$ an. Und bei hoher Dotierung durch Kupferatominterkalation kommt es sogar zum Übergang in einen rein metallischen Zustand (vergleiche Abbildung 6.4 (b)). Trotz der deutlichen Unterschiede in der Dispersion des Se-4p_z-Bandes zwischen der Dotierung durch Interkalation und Adsorption und der damit einhergehenden stärkeren Entkopplung der Dreierlagen durch Interkalation lassen sich keine Unterschiede in der Größe des Bandüberlapps von hoch-dotiertem K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂ nachweisen. Dies widerspricht der gefundenen Reduktion des Bandüberlapps von Fang *et al.*. Jedoch sei nochmals erwähnt, dass im dotierten Zustand keinesfalls der Grundzustand des Kristalls abgebildet wird, da die Änderung der elektronischen Struktur mit steigender Dotierung in keiner Weise ein *rigid-band*-artiges Verhalten zeigt.

Implikationen für den Ladungsdichtewelle-Mechanismus

Die Frage nach der treibenden Kraft hinter dem Phasenübergang in 1T-TiSe₂ wird seit mehreren Jahrzehnten diskutiert, wie eingangs in Kapitel 2.4 dargelegt. Neben diversen anderen Vorschlägen und Einflüssen werden zur Zeit zwei Hauptmechanismen in Erwägung gezogen, zum einen der Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung, welcher auf Elektron-Phonon-Wechselwirkung basiert, und zum anderen die Exzitonische-Isolator-Instabilität, welcher auf Elektron-Loch-Wechselwirkung und der damit verbundenen Entstehung von Exzitonen fundiert [27,218]. Im Folgenden sollen die Vereinbarkeit und die Implikationen der hier vorgestellten Ergebnisse im Rahmen dreier Veröffentlichungen dargestellt werden [216,217,221].

Zhu *et al.* untersuchen, inwieweit die auftretende PLD eine Voraussetzung für den CDW-Phasenübergang darstellt [221]. Sie kommen zu dem Schluss, dass ohne eine PLD die Entstehung der CDW nicht gegeben ist, also eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu den Grundvoraussetzungen gehört. Darüber hinaus wird als Ursache für die Ausbildung der CDW die Reduktion der Symmetrie der elektronischen Struktur angesehen. Diese entsteht laut Zhu *et al.* durch Korrelationseffekte, welche durch die Lokalisation der Elektronen hervorgerufen werden. Sie finden ein Energieminimum bei einer Auslenkung der Selenatome um $\delta_{\text{Se}} = 0.4$ bezogen auf den Selen-Selen-Abstand im Kristallgitter. Diese Auslenkung stimmt mit Daten der Röntgenstreuung überein [221]. Dabei wird ein Energiegewinn von $\Delta E = 51.2 \text{ meV}$ gefunden, welcher für den Phasenübergang ausreichend ist. Die Theorie der Symmetriereduktion wird von den hier vorgestellten Daten bei geringer Dotierung unterstützt. So führt die beginnende Stärkung der Zweidimensionalität der elektronischen Struktur bei geringen Dotierungen zu einer Stärkung der Rückfaltungseffekte in der elektronischen Bandstruktur. Die Se-4p-Bänder am L-Hochsymmetriepunkt verlieren zunächst nicht an Intensität (siehe Abbildung 6.1 (b) - (d)) und zusätzlich tritt bei leichter Dotierung das rückgefaltete Ti-3d-Band am Γ -Hochsymmetriepunkt in Erscheinung (siehe Abbildung 6.4). Darüber hinaus führen Zhu

et al. die Unterdrückung der CDW durch äußeren Druck oder die Interkalation von Kupfer auf das Entgegenwirken der Symmetriereduktion zurück. Diesem Punkt steht entgegen, dass die Adsorption, welche zu einer energetischen Entkopplung der obersten Dreierlage (siehe Abbildung 6.3) und damit zu einer stärkeren Symmetriereduktion führt, die CDW ebenfalls unterdrückt. Wenngleich die Symmetriereduktion und die damit auftretende PLD eine Ursache der CDW sind, spielen weitere Effekte, welche durch die auftretende Dotierung unterdrückt werden, eine wesentliche Rolle.

Die Untersuchungen von Cazzaniga *et al.* stützen die Theorie des exzitonischen Isolators [216]. Ihr Hauptargument beruht darauf, dass die Änderung des Bandverlaufs von einer k^2 - zu einer k^4 -Dispersion der Selenbänder führt, durch die Austauschwechselwirkung und nicht durch Korrelationseffekte hervorgerufen wird. Die geänderte Dispersion, welche als „Mexican hat“ bezeichnet wird, wird mit der exzitonischen Phase in Verbindung gebracht [46]. Das Auftreten der k^4 -Dispersion wird durch die hier vorgestellten Daten bestätigt. So zeigt sich sowohl bei K:1T-TiSe₂ als auch bei Cu_xTiSe₂ ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Dispersionänderung und dem Vorhandensein der CDW. Nach Cazzaniga *et al.* wird der Phasenübergang durch das Absenken der Selenbänder und der damit einhergehenden Reduktion der Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung getrieben, und das Titanband hat lediglich geringen Einfluss auf die Entstehung der CDW. Diese Theorie erhält durchaus Unterstützung durch die hier dargestellten Experimente zur Dotierung von 1T-TiSe₂. So zeigt sich bei geringer Dotierung ein übermäßig starkes Absenken der Selenbänder einhergehend mit der vorübergehenden Stärkung der CDW, und eine Reduktion der CDW-Ordnung tritt parallel mit einem Anheben der Selenbänder in der Energie auf (siehe Abbildung 6.1 (a), (e) und (f)).

Bianco *et al.* zeigen nun aber, dass die auftretende k^4 -Dispersion auch durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt werden kann [217]. Sie betrachten mittels DFT die Energieminimierung des Systems für verschiedene Mechanismen zur Korrelationsberechnung. Es zeigt sich, dass in jedem Fall die sogenannte „3q_L“-Struktur, welche eine Verkürzung des Selen-Selen-Abstandes zur Erzeugung der $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur nutzt, eine Minimierung der Energie bedeutet. Sie vergleichen im Folgenden die berechnete Bandstruktur für zwei verschiedene Austauschterme („local density approximation“ (LDA) und „generalized gradient approximation“ (GGA)) mit experimentellen Daten. Die Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung in der CDW-Phase und reproduzieren die k^4 -Dispersion, versagen allerdings bei der Berechnung der ungestörten Bandstruktur. Erst der Einbezug von Elektron-Elektron-Korrelation (LDA+U) erzeugt eine gute Übereinstimmung in beiden Phasen. Allerdings unterdrückt die starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Phononeninstabilität und somit die Voraussetzung für die CDW-Phase.

Der Vergleich der unterschiedlichen Studien mit den hier vorgestellten Daten zeigt sowohl Unterstützung für das Jahn-Teller-Szenario als auch für den exzitonischen Isolator. Zum einen sind die über das *rigid-band*-Verhalten hinaus gehende Absenkung der Se-4p-Bänder und das Auftreten der k^4 -Dispersion klare Indikatoren für die Exzitonische-Isolator-Instabilität, welche ebenfalls unter Einbezug von Elektron-Loch-Wechselwirkung in den Berechnungen auftreten. Zum anderen sprechen die auftretende Verstärkung der CDW-Effekte bei größerer Ausprägung der Zweidimensionalität bei einsetzender Dotierung und das Auftreten der k^4 -Dispersion bei der Berechnung mittels Elektron-Phonon-Wechselwirkung für das Jahn-Teller-Szenario. Gerade Bianco *et al.* finden allerdings Anzeichen dafür, dass reine Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht ausreicht,

das Verhalten von 1T-TiSe₂ zu erklären. Auch wenn eine zusätzliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht alle Ungereimtheiten erklären kann, deutet es doch darauf hin, dass weitere Wechselwirkungen eine starke Rolle spielen in 1T-TiSe₂.

Es zeigt sich also, dass auch die hier vorgestellten Daten zur *in-situ*- und *ex-situ*-Dotierung von 1T-TiSe₂ die eingangs erwähnten Argumentation von Porer *et al.* unterstützen. Eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung und die damit auftretende PLD ist die Ursache des CDW-Phasenübergangs. Allerdings erfährt die CDW eine zusätzliche Stärkung durch die geringe Abschirmung von Exzitonen [218]. In der folgenden Zusammenfassung werden die Ergebnisse bezüglich der einzelnen Fragestellungen noch einmal in aller Kürze dargestellt.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die elektronische Struktur der CDW-Phase des Materials 1T-TiSe₂ betrachtet. Hierfür wurden Daten der Valenzbänder nahe der Fermienergie mittels ARPES an verschiedenen Experimentierstationen gewonnen. Es wurden im Detail die Auswirkungen einer Dotierung des Materials mit Elektronen untersucht. Hierfür wurden sowohl *in-situ*- als auch *ex-situ*-Adsorption durch das Alkalimetall Kalium vorgenommen und die Ergebnisse mit der Dotierung mittels Kupferatomen durch Interkalation verglichen. Die Ergebnisse spiegeln die komplexe Natur des Materials wieder. Die Veränderungen in der Bandstruktur sind keinesfalls mit dem *rigid-band*-Modell zu erklären. So kommt es bei geringer Dotierung zu einer übermäßig starken Absenkung der Se-4p-Bänder am Γ -Hochsymmetriepunkt und bei fortschreitender Dotierung zu einer gegenläufigen energetischen Anhebung der Bänder. Dies geht einher mit einer Stärkung und schließlich einer Unterdrückung der CDW. Darüber hinaus kommt es zu einer energetischen Entkopplung der obersten Dreierlage vom Volumen des Kristalls bei starker Dotierung durch Adsorption von Kalium, was durch die fehlende Dispersion der Valenzbänder senkrecht zur Oberfläche des Kristalls nachgewiesen werden konnte. Zum ersten Mal konnte die Rückfaltung des Ti-3d-Bandes an den Γ -Hochsymmetriepunkt nachgewiesen werden. Hierfür waren Aufnahmen mit einer Energieauflösung von $\Delta E = 3.5$ meV bei einer Temperatur von $T = 1$ K notwendig. Es konnten allerdings trotz dieser niedriger Temperatur keine Anzeichen eines supraleitenden Zustandes in der Bandstruktur von K:1T-TiSe₂ und Cu_xTiSe₂ nachgewiesen werden.

Die vorgestellten Modifikationen an der elektronischen Struktur durch zunehmende Dotierung durch Elektronen wurden im Weiteren in den Kontext aktueller Veröffentlichungen bezüglich 1T-TiSe₂ diskutiert. Für den direkten Nachweis der SC in der elektronischen Bandstruktur ist die Energieauflösung, welche an der Grenze des derzeit technisch Machbaren im Bereich der genutzten Photoenergien liegt, leider nicht ausreichend. Es ergeben sich darüber hinaus vier wesentliche Fragestellungen, mit denen sich die wissenschaftliche Gemeinschaft auseinander setzt.

Wie kommt es lediglich durch Adsorption ohne eine Expansion der Einheitszelle durch Interkalation zur elektronischen Entkopplung der obersten Dreierlage in 1T-TiSe₂? Im Zusammenhang mit dieser Fragestellung steht die zusätzliche Aufspaltung der Se-4p-Bänder bei einer Dotierung von nahezu einer Monolage an Kalium. Diese Aufspaltung lässt sich auf Selen-Kalium-Bindungen zurückführen, welche somit zu einer energetischen

Unterscheidung der oberen und unteren Selenschicht der obersten Dreierlage in 1T-TiSe₂ führen.

Welche Unterschiede bestehen zwischen der Dotierung mittels Alkalimetallen und Kupfer? Die Veränderungen in der elektronischen Bandstruktur von Cu_xTiSe₂ ähneln sehr denen, welche durch Interkalation von Alkalimetallen hervorgerufen werden. Es kommt im Gegensatz zur Veränderung durch Adsorption zu einer starken Absenkung des Se-4p_z-Bandes. Dies ist auf die Ausdehnung der Einheitszelle zurückzuführen. Allerdings sind die Änderungen durch die Interkalation von Kupfer weitreichender. So nimmt die Bandstruktur bei hoher Dotierung einen metallischen Charakter an, während bei der Interkalation mittels Alkalimetallen lediglich der Übergang zum Halbmetall getrieben wird.

Ist der Grundzustand von 1T-TiSe₂ außerhalb der CDW-Phase halbleitend oder halbmetallisch? Diese Frage wird sehr kontrovers diskutiert, da ARPES lediglich in der Lage ist, die elektronische Bandstruktur der Oberfläche des Kristalls abzubilden, und zudem Ladungsfluktuationen oberhalb der Phasenübergangstemperatur auftreten. Da die hier betrachteten Messungen bei tiefen Temperaturen stattfanden, sind die Implikationen für die normale Phase oberhalb von T_{CDW} gering. Es konnte allerdings nachgewiesen werden, dass eine Reduktion der Symmetrie keinesfalls zu einer Reduktion des Bandüberlapps zwischen den Se-4p- und Ti-3d-Bändern führt, da Interkalation und Adsorption bei hoher Elektronendotierung einen identischen Überlapp von $\Delta E = -0.2 \text{ eV}$ hervorrufen. Es bleibt aber anzumerken, dass die Änderungen der elektronischen Bandstruktur sich keinesfalls mit einem *rigid-band*-Modell erklären lassen und somit die Rückschlüsse auf den normalen Zustand lediglich Indizien darstellen.

Wird die CDW-Phase durch Elektron-Phonon- oder Elektron-Loch-Wechselwirkung getrieben? Die Theorie der Exzitonische-Isolator-Instabilität erfährt Unterstützung durch das Auftreten der k^4 -Dispersion der Se-4p_{xy}-Bänder, welche in der CDW-Phase sowohl in K:1T-TiSe₂, als auch in Cu_xTiSe₂ beobachtet werden konnte. Allerdings deuten neueste Veröffentlichungen darauf, dass auch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen diese Dispersionsänderungen hervorrufen können. Die hier nachgewiesene Stärkung der CDW bei niedriger Elektronendotierung und die damit verbundene Stärkung der Zweidimensionalität der elektronischen Struktur stützt das Jahn-Teller-Szenario, welches auf Elektron-Phonon-Kopplung basiert. Dem spricht wiederum entgegen, dass sowohl eine Dotierung durch Adsorption, wie auch durch Interkalation eine Unterdrückung der CDW zur Folge haben, welche beide eine Änderung der Elektron-Loch-Symmetrie in 1T-TiSe₂ zur Folge haben. Es liegt nahe, der Argumentation von Porer *et al.* zu folgen, welche die Ursache der CDW in der starken Elektron-Phonon-Kopplung und der damit einhergehenden PLD sehen, und zusätzlich eine Stabilisierung der CDW-Phase durch eine schwache Abschirmung von Exzitonen ausmachen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Komplexe Materialien mit ihren vielseitigen Phasendiagrammen sind einer der Hoffnungsträger der modernen Mikroelektronik. Die verschiedensten Wechselwirkungen zwischen Elektronen, Löchern, Spins, Orbitalen und Phononen in diesen Materialien führen zu einer Vielzahl an unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften, welche sich durch makroskopische Parameter, wie beispielsweise der Temperatur, dem hydrostatischen Druck oder elektromagnetischer Felder beeinflussen lassen. Darüber hinaus lässt sich in vielen dieser Materialien die Stärke der Wechselwirkungen auf einfache Weise zum Beispiel durch die Dotierung mit zusätzlichen Ladungsträgern variieren.

Diese Vielfalt der Phasendiagramme in Verbindung mit den teils hohen Ladungsträgerdichten von komplexen Materialien ermöglichen einen potentiellen Ausweg für die Halbleiterindustrie, welche durch die zunehmende Miniaturisierung in Kombination mit den geringen Ladungsträgerdichten von dotierten Halbleitern in Verbindung mit den dadurch auftretenden Ladungsfluktuationen an physikalische Grenzen stößt.

Die Quasi-Zweidimensionalität der Klasse der Übergangsmetallchalkogenide, welche eine Reihe von komplexen Materialien umfasst, birgt intrinsisch die Voraussetzung für niederdimensionale Komponenten der Halbleiterindustrie. Diese Arbeit legt den Fokus vor dem Hintergrund der Miniaturisierung auf die feinen Unterschiede zwischen den Volumen- und Oberflächeneigenschaften dieser Materialien. Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind den zwei Materialien und der damit verbundenen Fragestellung folgend in den beiden anschließenden Abschnitten zusammengefasst.

Die potentielle Mott-Oberflächen-Phase von 1T-TaSe₂

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass es sich bei dem von Perfetti *et al.* und Colonna *et al.* gefundenen Metall-Isolator-Übergang in 1T-TaSe₂ um die Ausbildung einer möglichen Mott-Phase, basierend auf Elektron-Elektron-Wechselwirkung handelt, die lediglich begrenzt auf die Oberfläche des Materials auftritt.

Durch kurzzeitige Infrarot-Pump-Pulse und kurzzeitige Ultraviolett-Probe-Pulse konnte mittels zeit- und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden, dass die Ladungs- und Gitterordnung des gekoppelten Zustandes aus Ladungsdichtewelle und periodischer Gitterverzerrung auf zwei intrinsischen Zeitskalen unterdrückt wurde. Infolge der Anregung mit kurzzeitigem Infrarot kommt es auf einer elektronischen Zeitskala von 40 Femtosekunden zu einer Besetzung des oberen Hubbard-Bandes. Auf der gleichen Zeitskala werden die Energielücken, welche durch den kombinierten Peierls-Mott-Zustand hervorgerufen werden, mit diffus gestreuten Elektronen aufgrund der sich auflösenden Ladungsordnung gefüllt. Dies zeigt den Einfluss von Elektron-Elektron-Wechselwirkung und unterstützt die Annahme des Mott-Zustandes. Darüber hinaus

konnte eine Hierarchie unter den Wechselwirkungseffekten nachgewiesen werden, da trotz der schnellen Abschwächung der Ladungsordnung die Aufspaltung in oberes und unteres Hubbard-Band weiter Bestand hat und deren trennende Energielücke erst auf einer phononischen Zeitskala geschlossen wird. Die Peierls-Instabilität schafft also die Voraussetzung für das Auftreten der möglichen Mott-Phase.

Durch konventionelle Photoelektronenspektroskopie-Messungen mit einer großen Bandbreite an Photonenenergien wurde ein Tiefenprofil der Ta-4f-Rumpfniveaus von 1T-TaSe₂ erstellt. Die unterschiedliche Informationstiefe wird dabei durch die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Ladungsdichtewelle-induzierte Aufspaltung der Ta-4f_{7/2}- und Ta-4f_{5/2}-Rumpfniveaus mit zunehmender Tiefe in der Probe abnimmt. Die gefundenen Aufspaltungen an der Oberfläche und in der Tiefe stimmen mit den von Colonna *et al.* nachgewiesenen Aufspaltungen oberhalb und unterhalb des Phasenübergangstemperatur des Mott-Zustandes überein. Die von Colonna *et al.* gefundene Stärkung der Ladungsordnung ist nachweislich auf die Oberfläche begrenzt. Darüber hinaus konnte eine erhöhte Metallizität im Volumen des Materials nachgewiesen werden, was ebenfalls die Theorie des Oberflächen-Metall-Isolator-Übergangs stützt.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Material 1T-TaSe₂ das Potential für die Realisierung eines schaltbaren Monolagen-Metall-Isolator-Übergangs zeigt. Weiterführende Studien sollten die Abkopplung der Einzellage vom Volumen untersuchen und dabei den Erhalt des Metall-Isolator-Übergangs nachweisen.

Elektronendotierung von 1T-TiSe₂ mittels Adsorption und Interkalation

Die gezielte Einflussnahme auf die elektronische Struktur eines Festkörpers mittels der Dotierung durch Elektronen zielt auf die elektronische Entkopplung der Oberfläche und die Stärkung und Schwächung von Wechselwirkungseffekten in 1T-TiSe₂ ab.

Im Experiment wird die Dotierung mittels *in-situ*-Adsorption von Kaliumatomen auf der Oberfläche von 1T-TiSe₂ realisiert. Dies führt zu einem Elektronentransfer vom Kalium in die obersten Atomlagen des Kristalls. Die Änderungen in der elektronischen Struktur wurden im Detail analysiert. Es zeigt sich zunächst eine Stärkung der Ladungsdichtewelle-Phase bei niedriger Dotierung und anschließend eine zunehmende Unterdrückung der Ladungsdichtewelle durch eine Änderung der Elektron-Loch-Symmetrie. Eine weiter steigende Dotierung führt zu einer Entkopplung der elektronischen Struktur der Oberfläche vom Volumen, ähnlich der hervorgerufenen Veränderungen durch die Interkalation von Kupferatomen, allerdings ohne eine räumliche Entkopplung, wie sie bei der Interkalation auftritt. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass die Elektron-Loch-Symmetrie und die damit verbundene Ausbildung von Exzitonen einen starken Einfluss bei der Ausbildung der Ladungsdichtewelle-Phase in 1T-TiSe₂ hat. Allerdings deutet die nachgewiesene anfängliche Stärkung der Ladungsdichtewelle, welche ihre Ursache in der weiteren Reduktion der Dimensionalität hat, auf eine starke Elektron-Phonon-Kopplung als Ursache der Ladungsdichtewelle und somit auf eine Erklärung der Ladungsdichtewelle-Phase durch die Theorie des Jahn-Teller-Effekts.

Die gezielte Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von 1T-TiSe₂ mittels *in-situ*-Dotierung durch Elektronen demonstriert die mikroskopische Kontrolle von Ordnungsphänomenen und Wechselwirkungseffekten in Festkörpern. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass sich dieser Einfluss auf die Oberfläche des Materials be-

grenzen und sich damit eine gezielte Entkopplung der Oberfläche vom Volumen treiben lässt.

Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten Phasenübergänge sind auf die Oberfläche der jeweiligen Materialien begrenzt. So zeigt 1T-TaSe₂ einen temperaturinduzierten Metall-isolator-Übergang, der intrinsisch lediglich in der obersten Schicht des Kristalls auftritt und 1T-TiSe₂ eine durch *in-situ*-Elektronen-Dotierung getriebene elektronische Entkopplung der Oberfläche vom Volumen des Kristalls.

Im Hinblick auf eine mögliche Verwendung in der Mikroelektronik drängen sich an dieser Stelle folgende Fragen auf: Inwieweit sind diese Effekte repräsentativ bei fortschreitender Miniaturisierung der Strukturen? Bleiben diese Phasenübergänge auch bei dem Übergang zur Monolage erhalten? Und welche zusätzlichen Eigenschaften entwickeln zweidimensionale komplexe Materialien, die in ihrer Ausdehnung lateral weiter eingeschränkt werden?

Im Experiment eröffnen sich grundsätzlich zwei Wege zur Monolagen-Präparation von Schichtkristallen. Zum Einen ist eine Methode der Reduktion ähnlich der Präparation von Graphen durch Delamination (*engl. exfoliation*) möglich, bei der durch wiederholtes Spalten des Kristalls durch Klebeband immer feinere Schichten des Materials entstehen [224]. Zum Anderen ist das Aufwachsen eines Kristalls unter Vakuumbedingungen auf einem geeigneten Substrat mittels Molekularstrahlepitaxie möglich [225].

Bezüglich des Metall-Isolator-Übergangs in 1T-TaSe₂ stellt sich konkret die Frage, inwieweit die kombinierte Phase aus Ladungsdichtewelle und periodischer Gitterverzerrung, welcher eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung zugrunde liegt, sich in einer Monolage des Kristalls formieren kann, da diese nach den hiesigen Ergebnissen die Voraussetzungen für den Metal-Isolator-Übergang darstellt.

Wie sich gezeigt hat, stellt die Größe der Einheitszelle in 1T-TiSe₂ einen wichtigen Parameter zur Einflussnahme auf die Wechselwirkungseffekte in diesem Material dar. Somit stellt sich konkret die Frage, ob ein Übergang zur Monolage und damit eine eventuelle vertikale Expansion der Einheitszelle zur Stabilisierung der Ladungsdichtewelle-Phase beiträgt und ob die verschwindende orbitale Wechselwirkung über die van-der-Waals-Lücke hinaus eine Änderung der Elektron-Loch-Symmetrie hervorruft. Es stellt sich darüber hinaus die Frage, ob sich durch die Dotierung mittels Kupferatomen einer solchen Monolage an 1T-TiSe₂ ein Monolagen-Supraleiter erzeugen ließe.

Der in dieser Arbeit erzielte Nachweis von Oberflächen-Phasenübergängen zeigt das Potential für die technische Realisierung von komplexen Monolagen-Festkörpern auf Basis von Ladungsdichtewelle-Systemen. Im Hinblick auf einen Einsatz in der Mikroelektronik ist auf den Ergebnissen aufbauend die weitere Abgrenzung der nötigen Dimensionalität und lateralen Ausdehnung für das Auftreten dieser Oberflächen-Phasenübergänge die wichtigste Zielvorgabe für weiterführende Studien.

A Aufbau und Inbetriebnahme des Flugzeitspektrometers *ArToF 10K*

Die Methodik der trPES erfordert ultrakurze Lichtpulse und Repetitionsraten im Kilo- bis Megahertzbereich, welche in einem Pump-Probe-Experiment den vollständigen Abtransport der durch den Pump-Puls deponierten Energie erlauben (siehe Kapitel 3.3). Gleichzeitig muss die Anzahl der erzeugten Photoelektronen und damit die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung aufgrund von Raumladungseffekten begrenzt werden. Detektorkonzepte bestehend aus MCP, Phosphorschirm und CCD-Kamera, wie sie im Halbkugelanalysator in der Regel eingesetzt werden, sind allerdings auf einen kontinuierlichen Strom an Photoelektronen ausgelegt. Die Effizienz des Halbkugelanalysators ist allerdings begrenzt, da aufgrund des Eintrittsspaltes nur Elektronen aus einem Bruchteil des Halbraumes oberhalb der Probe detektiert werden. Somit stellt sich die Frage nach angepassten Detektionskonzepten, welche es ermöglichen trPES mit der höchstmöglichen Effizienz zu betreiben.

Ein Ansatz stellt hierbei das winkelauflösende Flugzeitspektrometer *ArToF 10K* der Firma *Scienta* dar, welches einen wesentlich größeren Bereich des Halbraumes oberhalb der Probe detektieren kann als moderne Halbkugelanalysatoren (siehe Kapitel 3.4). Darüber hinaus bietet der eingesetzte DLD eine Einzelpulsaufgelöste Aufnahme der Daten und ermöglicht somit den Ausgleich von eventuell auftretenden zeitlichen Puls-zu-Puls-Schwankungen (*engl. jitter*).

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde ein experimenteller Aufbau für dieses Spektrometer entworfen und realisiert. Der Aufbau und die ersten Funktionstests sollen in diesem Anhang kurz vorgestellt werden. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in der im Rahmen der Doktorarbeit betreuten Masterarbeit von Lars-Philip Oloff [226].

Design des experimentellen Aufbaus

Der Betrieb des Spektrometers *ArToF 10K* erfolgt unter UHV-Bedingungen. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein experimenteller Aufbau zum Einsatz dieses Spektrometers konstruiert und realisiert. Hierfür wurde ein System aus mehrerer Vakuumkammern vorgesehen, welches sich in die in Abbildung A.1 dargestellten Teilbereiche gliedert:

Analysekammer

In der Analysekammer werden die PES-Experimente durchgeführt. Das Innere der Kammer ist in einem Aufschnitt in Abbildung A.2 dargestellt. Hier befindet sich die Möglichkeit zur Einkopplung einer geeigneten Photonenquelle unter 45° bezogen auf die optische Achse des Spektrometers. Die Proben werden im Zentrum der Kammer mittels

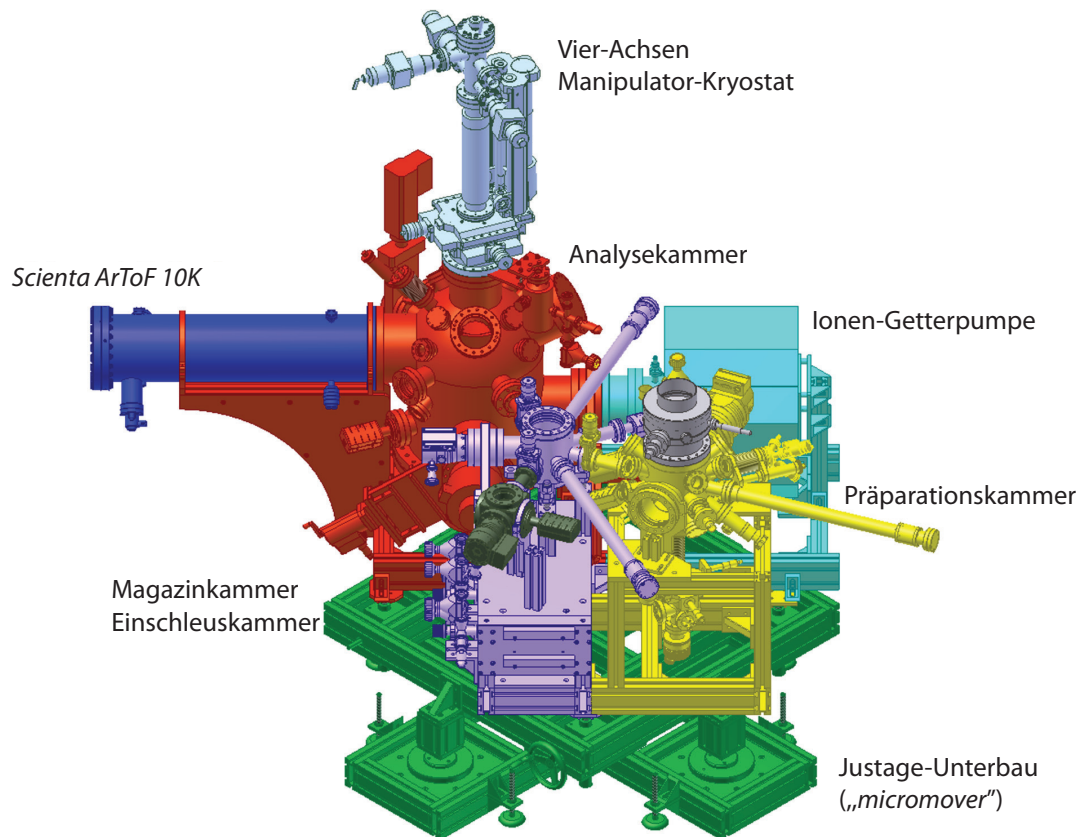


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Komponenten des Vakuumsystems. Zwecks Transport lässt sich das System in fünf Einzelteile zerlegen: (1) Die Analysekammer (rot) mit dem Spektrometer (blau) und dem Vier-Achsen-Manipulator-Kryostaten (weiß), (2) die Ionen-Getterpumpe (türkis), (3) die Präparationskammer (gelb) mit dem eingebauten LEED-Instrument (grau), (4) der Magazinkammer (lila) mit der Einschleuskammer (dunkel grün) und (5) dem Justage-Unterbau (hell grün) (nach [226]).

eines Vier-Achsen-Manipulator-Kryostaten positioniert. Er bietet neben den drei Translationsfreiheitsgraden die Möglichkeit der Rotation um die Hochachse. Der Kryostatenkopf, welcher in der feinmechanischen Werkstatt des IEAP der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel gefertigt wurde, ermöglicht die Aufnahme der Probe unter drei verschiedenen Azimutalwinkeln (0° , 5° und 10°). In Kombination mit der Fähigkeit zur Abbildung beider Austrittswinkel der Elektronen durch das Spektrometer lässt sich somit ein größtmöglicher Teil des Halbraumes oberhalb der Probe unter Erhalt des direkten Kältekontakt mit dem Kryostaten abbilden. Die Kammer verfügt darüber hinaus über einen Alkali-Dispenser zum *in-situ*-Verdampfen von verschiedenen Alkali-Atomen. Die Analysekammer wird neben einer Turbomolekularpumpe zusätzlich von einer Ionen-Getterpumpe, welche in Abbildung A.1 zu erkennen ist, evakuiert.

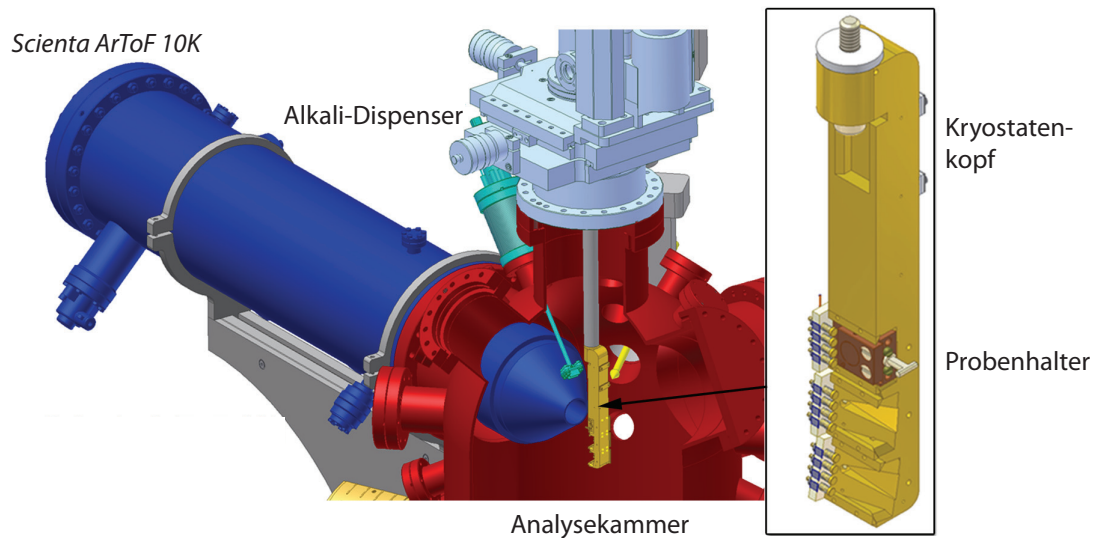


Abbildung A.2: Schematische Darstellung der Analysekommer. Zu erkennen ist das Spektrometer *ArToF 10K* (blau), die Vakuumkammer (rot), der Alkali-Dispenser (türkis) und der Vier-Achsen-Manipulator-Kryostat (weiß). In einer Vergrößerung ist der Kopf des Kryostaten dargestellt. Dieser bietet drei Aufnahmen für Probenhalter (nach [226]).

Präparationskammer

Die Präparationskammer wurde im Rahmen einer betreuten Masterarbeit entworfen, aufgebaut und detailliert beschrieben [226]. Sie umfasst Möglichkeiten zur Modifikation von Festkörper-Oberflächen, wie zum Beispiel den Beschuss mit Argon-Ionen (*engl. sputtering*), das Heizen der Probe (*engl. annealing*) und das Bedampfen mit Alkali-Atomen mittels Dispenser sowie Metallatomen mittels Elektronenstrahlverdampfer. Darüber hinaus ist zur Charakterisierung der Oberflächen eine LEED-Apparatur eingebaut.

Magazinkammer

Die Magazinkammer ermöglicht das Lagern von Proben unter UHV-Bedingungen. Sie bietet Platz für bis zu acht Probenhalter und dient gleichzeitig als Drehkreuz zur Umsetzung der Proben zwischen den restlichen UHV-Kammern.

Einschleuskammer

Bis zu drei Probenhalter lassen sich während eines Einschleuszyklus in das Vakuumsystem einbringen. Hierzu wird die Einschleuskammer mit Stickstoff belüftet und das Karussell nach oben aus der Kammer heraus genommen. Nach Bestücken des Karussells, an dem sich ebenfalls die Vorrichtung zum Anbringen von Tesafilm zur *in-vacuo*-Spaltung von Schichtkristallen befindet, wird dieses wieder in die Kammer eingesetzt. Aufgrund des geringen Kammervolumens lässt sich binnen zwei Stunden ein Druckausgleich zur Magazinkammer durchführen. Dies ist Voraussetzung, um die neuen Proben ins restliche Vakuumsystem zu transferieren.

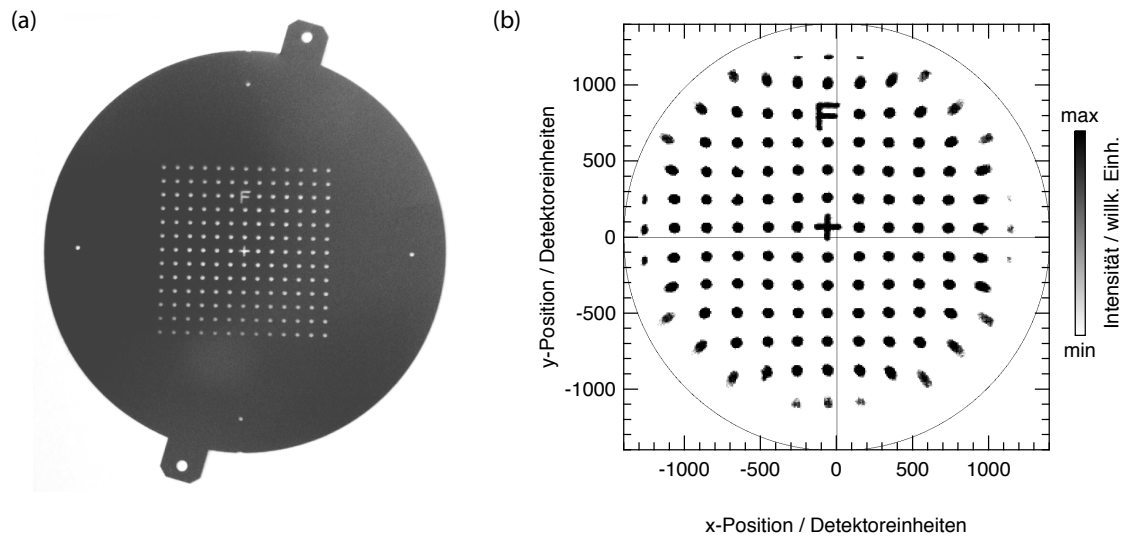


Abbildung A.3: Kalibrationsmaske des *ArToF 10K*: (a) Gezeigt ist ein Foto der Maske mit der kreuzförmigen Mittelmarkierung und dem ausgestanzten „F“, welches der Orientierung der Maske dient. (b) Detektorbild mit vorgeschraubter Maske. Deutlich zu erkennen sind die Verzerrungen am Rand des Detektors, welche aufgrund des Abstandes zwischen MCP und DLD entstehen.

Justage-Unterbau

Der Unterbau zur Justage des KammerSystems kommt an Synchrotronstrahlungsquellen zum Einsatz. Hier wird der Photonenstrahl auf einer festen optischen Achse mit einem ausgewiesenen Fokuspunkt zur Verfügung gestellt. Es liegt in der Verantwortung des Nutzers diesen Fokuspunkt mit dem des Spektrometers in räumlichen Überlapp zu bringen. Zu diesem Zweck ist der Vakuumaufbau auf einem Justage-Unterbau aufgebaut mit dessen Hilfe sich der gesamte experimentelle Aufbau in drei Translations- und drei Rotationsfreiheitsgraden positionieren lässt.

Funktionstest mittels Elektronenkanone

Der erste Funktionstest des Spektrometers wurde im Labor mit Hilfe einer gepulsten Elektronenkanone durchgeführt. Diese wurde in einem Winkel von 90° zum Spektrometer in die Analysekanne eingebaut. Mittels eines Hochfrequenzfeldes wurde der Elektronenstrahl geschwenkt und traf somit nur kurzzeitig einen reflektierenden Körper, welcher die Elektronen in Richtung des Spektrometers streute. Die Elektronen wurden mit $U = 1 \text{ kV}$ beschleunigt.

Der Funktionstest hatte zwei Ziele, zum einen die Abbildungsverzerrung durch den Detektor zu kalibrieren und zum anderen die Winkelabbildung der Linsenmodi nachzuweisen. Für Ersteres wurde eine Maske, welche in Abbildung A.3 (a) gezeigt ist, direkt vor den Detektor geschraubt und das Spektrometer im feldfreien Modus, genannt *Transmission 50*, betrieben. Auf dem Detektorbild ist eine Verzerrung des Lochmusters zu erkennen (siehe Abbildung A.3 (b)). Das ausgestanzte „F“ dient der Orientierung. Die Verzerrung

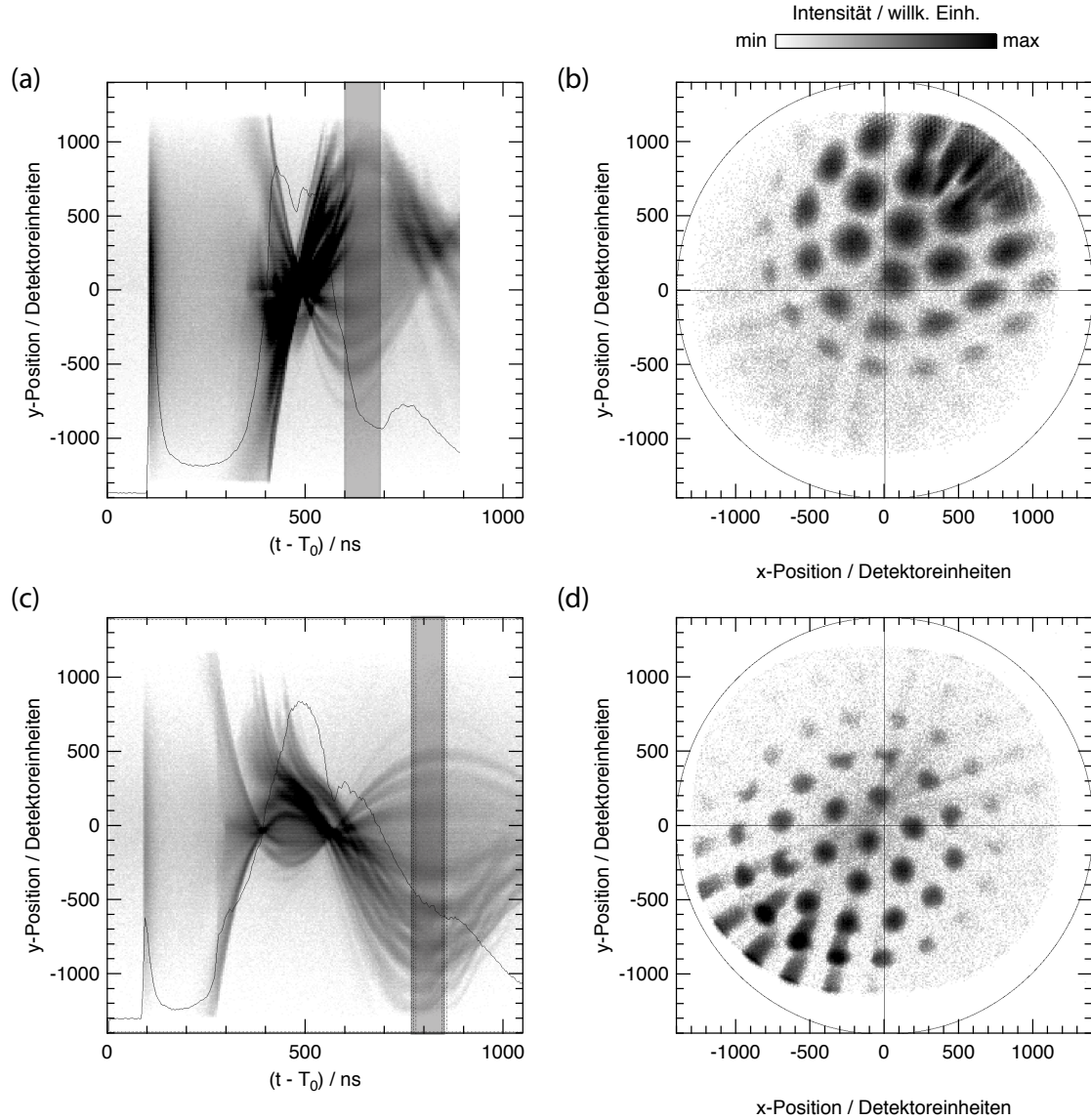


Abbildung A.4: Test verschiedener Linsenmodi des *ArToF 10K*: Abbildung (a) zeigt die Elektronenbahnen des Linsenmodus *A15_Ang26_2* und (b) das zugehörige Abbild der „Pfefferstreuer“-Maske. (c) und (d) zeigen die jeweils selben Abbildungen für den Linsenmodus *A15_db_Ang30_10*. Der grau markierte Bereich zeigt die Bildebene des jeweiligen Linsenmodus an, hier sind die einzelnen Elektronenbahnen am weitesten aufgefächert. Abbildung (b) und (d) wurden durch Integration dieses Bereichs erstellt und geben somit das Muster der „Pfefferstreuer“-Maske preis.

entsteht durch den Abstand zwischen MCP und DLD. Diese Daten werden der Firma *Scienta* übermittelt und es wird eine Korrekturmatrix erstellt. Diese Kalibrierung ist bei jedem Standortwechsel des Spektrometers zu wiederholen.

Für den zweiten Teil des Funktionstest wurde eine Streumaske zwischen Elektronenkanone und Eintrittslinse des *ArToF 10K* Spektrometers platziert. Das Lochmuster dieser Maske glich einem „Pfefferstreuer“. Es wurden alle Linsenmodi zufriedenstellend getestet. Zur Veranschaulichung sollen hier die Ergebnisse von zwei Linsenmodi gezeigt werden, dem Modus *A15_Ang26_2* und dem Modus *A15_db_Ang30_10*. Dabei bezeichnet „A15“ die Baureihe des *ArToF 10K*, welcher mit einem Akzeptanzwinkel von $\pm 15^\circ$ entwickelt wurde. Mittlerweile ist auch eine Bauform mit Weitwinkellinse und einem Akzeptanzwinkel von $\pm 30^\circ$ erhältlich. Die Abkürzung „Ang26“ zeigt die eigentliche Winkelakzeptanz des Linsenmodus an und der Einschub „db“ gibt an, ob sich die Elektronenbahnen einfach oder doppelt (*engl. double bend*) kreuzen. Die letzte Zahl gibt das Energiefenster in Prozent der kinetischen Energie an, für welches der Linsenmodus optimiert ist.

Durch einen Trick lassen sich allerdings nicht nur die Elektronen dieses kleinen Energiefensters detektieren, sondern ebenfalls schnellere und langsamere Elektronen. Hierfür wird die Kalibrierung des Zeitpunktes T_0 ausgenutzt, an dem die Elektronen aus der Probe ausgelöst oder im Falle dieses Funktionstest an dem Streukörper reflektiert werden. Zur Kalibrierung eben dieses Zeitpunktes T_0 kann eine Toleranz von maximal 1250 ns gesetzt werden. Im Normalbetrieb sollte diese Toleranz Schrittweise auf Null reduziert werden, da die Detektionseffizienz stark sonst gemindert ist. In diesem Fall hilft es allerdings, die Elektronenbahnen im Spektrometer sichtbar zu machen, wie in Abbildung A.4 gezeigt. Zu frühen Zeiten werden die elastisch gestreuten Elektronen mit einer Energie von $E_{\text{kin}} = 1 \text{ keV}$ detektiert. Dies ist als Streifen hoher Intensität über die gesamte Breite des Detektors in Abbildung A.4 (a) und (c) zu erkennen. Zur besseren Darstellung wurde über die x-Position des Detektors integriert. Bei höheren Zeit folgen dann langsamere Elektronen bis schließlich im grau schattierten Bereich die eigentliche Winkelabbildung der Elektronen mit passender kinetischer Energie erfolgt. Klar zu erkennen sind in den beiden Linsenmodi der einfache bzw. doppelte Knotenpunkt der Elektronenbahnen. Integriert man die Zeiten des grau schattierten Bereichs und trägt dies gegen die beiden Positionsachsen des Detektors auf, so erhält man die Abbildungen A.4 (b) und (d), welche das Abbild des „Pfefferstreuer“-Musters zeigen. Es ist zu erkennen, dass der zweite Linsenmodus tatsächlich eine höhere Winkelakzeptanz aufweist. Darüber hinaus ist eine zusätzliche Spiegelung der Abbildung durch die doppelte Kreuzung der Elektronenbahnen nachweisbar. Das Bild erscheint in beiden Fällen nicht zentral, da die Positionierung der „Pfefferstreuer“-Maske eingeschränkt war und einen leichten Winkel gegenüber der optischen Achse aufwies.

Somit konnten beide Ziele dieses ersten Funktionstest erfüllt werden und die Abbildungseigenschaften des Spektrometers eindrucksvoll nachgewiesen werden. Die Anlage ist damit betriebsbereit für den Einsatz an einer Photonenquelle. Der volle Funktionsumfang des Spektrometers mit den Möglichkeiten zur XPS und zur ARPES lassen sich am besten an einem Synchrotronstrahlrohr testen.

Inbetriebnahme am Strahlrohr BW3 des HASYLAB

Zur weiteren Inbetriebnahme und Kalibrierung des Spektrometers wurde die experimentelle Anlage am Undulator-Strahlrohr *BW3* des *Hamburger-Synchrotron-Forschungslabor (HASYLAB)* aufgebaut und in einer zweiwöchigen Strahlzeit einem Testbetrieb unterzogen. Abbildung A.5 zeigt den Aufbau auf der Plattform und benennt die markantesten Bauteile. Der erste Zweck dieses Testbetriebs war die Erprobung der Abläufe beim Transport und der Montage der Anlage. Zu diesem Zweck lässt sich die Anlage in vier separate Vakuum-Bauteile und die Feinjustiereinheit zerlegen. Nach der Montage vor Ort, erfolgte im zweiten Schritt die Justage, welche die Positionierung der Anlage mit Hilfe der Sechs-Achsen-Feinjustiereinheit zur räumlichen Überlappung der Fokuspunkte von Photonenstrahl und Spektrometer am Ort der Probenposition zum Ziel hat. Hierfür ist zusätzlich zur Feinjustiereinheit, mit der die gesamte Anlage verschoben wird, eine geringfügige Anpassung der optischen Achse des Spektrometers möglich.

Das Synchrotron stellt aufgrund der Gruppierung der Elektronen im Speicherring, welche bei jedem Durchlaufen der Undulator-Magnetstruktur Photonen erzeugen, eine gepulste Lichtquelle dar, was für den Betrieb eines Flugzeitspektrometers unabdingbar ist. Der wichtigste Punkt der Kalibrierung des Gerätes ist es, den Zeitpunkt des Auftreffens der Photonen auf der Probe und somit das Auslösen der Elektronen aus der Probe mit der Laufzeit der Signale im *Time-to-Digital*-Konverter zu korrelieren. Hierfür ist es notwendig, für jede Probe eine Bestimmung des Zeitpunktes T_0 , welcher das Auslösen der Photoelektronen markiert, durchzuführen. Die Probe wird hierfür in eine reflektierende Position gebracht, so dass einige der Photonen elastisch direkt in das Spektrometer gestreut werden. Die Photonen erzeugen ein zeitlich scharf begrenztes Signal, indem sie in der MCP ihrerseits eine Elektronenwolke auslösen. Dieses Signal ist winkelunabhängig, da die Photonen nicht durch die elektrostatischen Felder des Analysators abgelenkt werden. Um dieses Signal zu detektieren, wählt man einen zufälligen Zeitpunkt T_0^* und eine möglichst große Toleranz $T_{0,\text{Toleranz}}$. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung A.6 (a) dargestellt. In der Abbildung, welche über die x-Position des Detektors integriert dargestellt wird, sind insgesamt vier scharf begrenzte Photonenpulse (Pfeile) zu erkennen. Sie lassen sich von den Elektronensignalen sehr einfach durch leichtes Drehen der Probe, welches die Reflexionsbedingung stört, unterscheiden. Der Zeitpunkt T_0 lässt sich nun unter Berücksichtigung der Flugzeit der Photonen berechnen. Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt $s = 1080 \text{ mm}$ und die Flugzeit somit $t = 3.603 \text{ ns}$. In der Software erfolgt eine Angabe in Zeiteinheiten des Spektrometers von je 25 ps , welches die kleinste auflösbare Zeitspanne des *Time-to-Digital*-Konverters ist. Mit diesem Schritt ist die Flugzeit und damit die kinetische Energie der Elektronen kalibriert. Die Toleranz sollte nun auf Null reduziert werden, um die Effizienz der Detektion zu maximieren. Der Einfluss einer geringeren, aber immer noch beachtlichen Toleranz ist in Abbildung A.6 (b) zu erkennen.

Nach Abschluss dieser Kalibrierung ist ein routinemäßiger Messbetrieb an der Anlage möglich. Abbildung A.7 zeigt einen typischen 4D-Datensatz, wie er mit dem Flugzeitspektrometer binnen 100 Minuten aufgenommen wird, wobei an Kristallen anderer Materialien ähnliche Ergebnisse nach 35 Minuten erzielt wurden. In diesem Fall handelt es sich um die Valenzbandstruktur des Materials $1T\text{-TaS}_2$. Gezeigt sind zwei Schnitte fester Energie (Abbildung A.7 (a) und (b)), sowie zwei Schnitte entlang von Hochsymmetrierichtungen

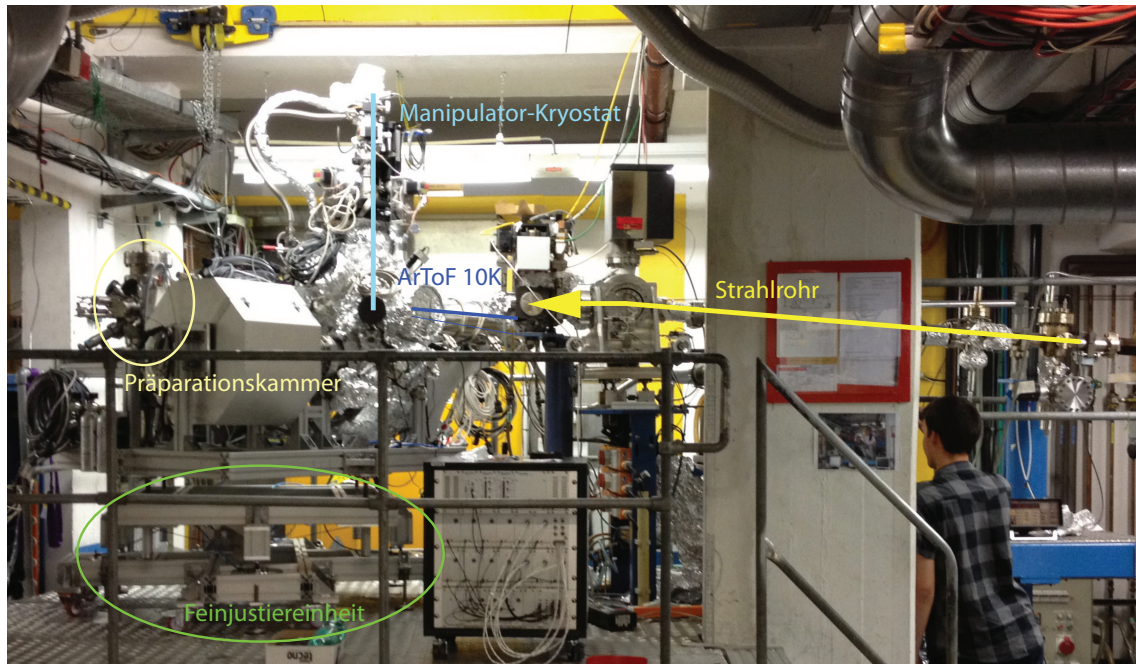


Abbildung A.5: Das Foto zeigt den experimentellen Aufbau am Strahlrohr BW3 des Hamburger-Synchrotron-Forschungslabors auf dem Gelände des DESY. Die wichtigsten Komponenten der Anlage sind eingezeichnet.

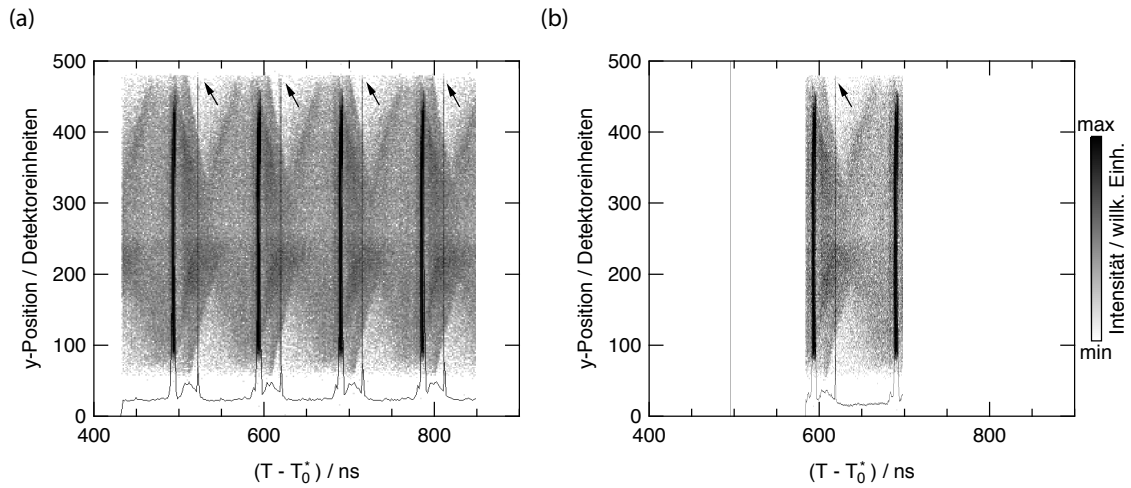


Abbildung A.6: Kalibrierung des Zeitpunktes T_0 : (a) Begonnen wird die Kalibrierung mit großzügig gewählter Toleranz und einem willkürlich gewählten T_0^* . Durch Reflexion wird ein Teil des Photonenpulses direkt in das Spektrometer reflektiert und löst somit in der MCP die Detektion aus. Diese Photonen sind als Linie in der Aufnahme zu erkennen und weisen keinerlei Winkelabhängigkeit auf (Pfeile). Durch Berechnung mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit c lässt sich der Zeitpunkt der Reflexion berechnen und somit T_0 festlegen. Abbildung (b) zeigt den Einfluss einer geringeren Toleranz. Die Aufnahmen erfolgten im Linsenmodus A15_Ang26_2 mit einer Photonenenergie von $h\nu = 100$ eV bei Raumtemperatur an einer Probe Bi_2Te_3 .

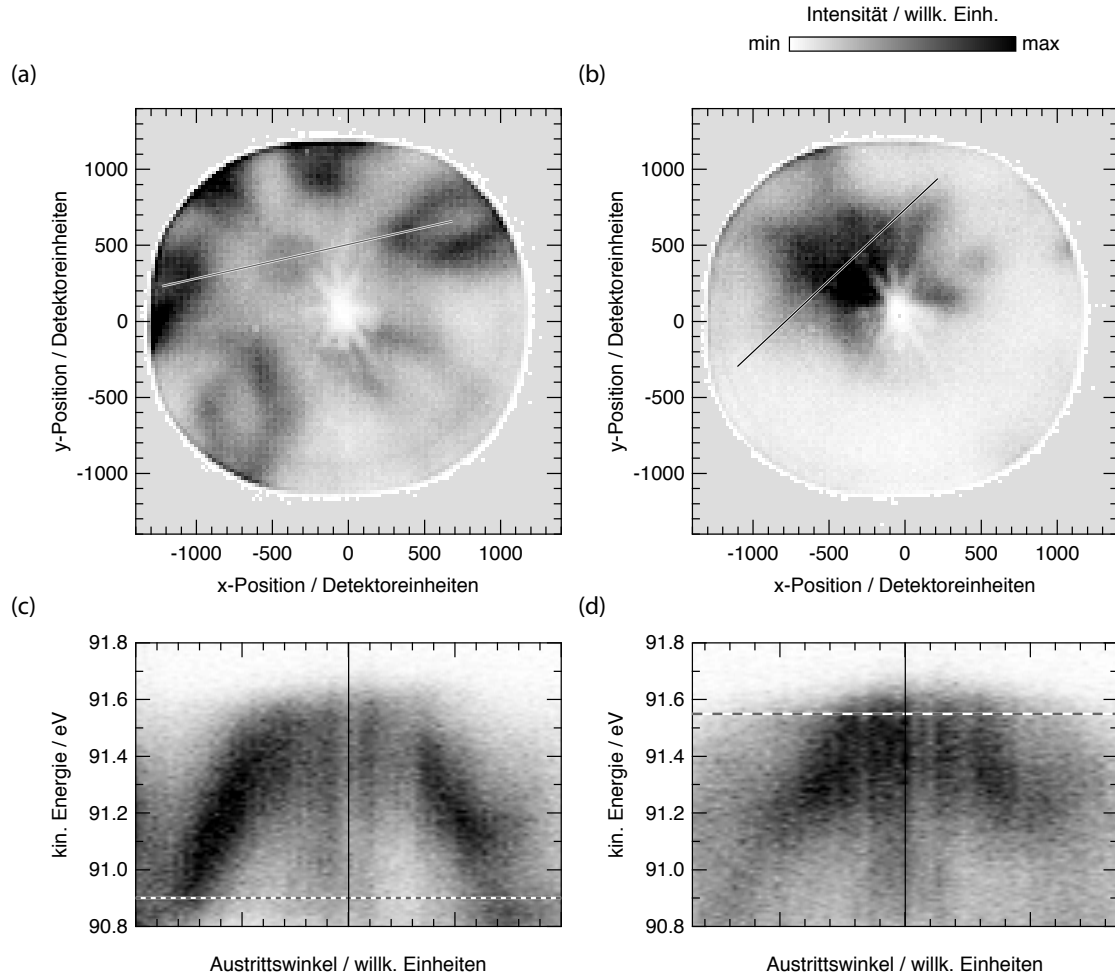


Abbildung A.7: Winkelaufgelöste spektrale Photoelektronenintensität des Materials $1T\text{-TaS}_2$. (a) und (b) zeigen Flächen konstanter kinetischer Energie bei $E_{\text{kin}} = 90.9 \text{ eV}$, bzw. $E_{\text{kin}} = 91.55 \text{ eV}$. Zu erkennen sind die sechs Ellipsen bzw. die Spitzen der Ellipsen des Ta-5d-Bandes um den M -Hochsymmetriepunkt sowie der sechszählige Stern des Ta-5d-Bandes um den Γ -Hochsymmetriepunkt, welcher etwa bei den Koordinaten $x = -400$, $y = 400$ liegt. Die eingezeichneten Linien weisen die Schnittlinie aus, entlang welcher Abbildung (c) und (d) erstellt sind. Diese zeigen die ΓM - (c) bzw. die ΓK -Hochsymmetrierichtung (d). Auf diesen Energie-Winkel-Schnitten ist der Verlauf des Ta-5d-Bandes zu erkennen. Zusätzlich sind die jeweiligen kinetischen Energien markiert, bei denen die Abbildung (a) und (b) erstellt sind. Die Photonenenergie betrug $h\nu = 95 \text{ eV}$ und die Temperatur lag bei Raumtemperatur. Die Aufnahme erfolgte im Linsenmodus *A15_Ang26_2*.

der elektronischen Bandstruktur (Abbildung A.7 (c) und (d)). Zu erkennen sind eine zentrale Struktur am Γ -Hochsymmetriepunkt sowie sechs Elektronentaschen in Form von Ellipsen, welche symmetrisch um den Γ -Hochsymmetriepunkt angeordnet sind. Die Ellipsen und der zentrale Stern in Abbildung A.7 (b) sind dem Ta-5*d*-Band zuzuordnen, und die kreisförmige Intensität am Γ -Hochsymmetriepunkt in Abbildung A.7 (a) entstammt dem S-3*p*-Band. Die beiden Energie-Winkel-Schnitte (Abbildung A.7 (c) und (d)) zeigen den Verlauf des Ta-5*d*-Bandes entlang zweier Hochsymmetrierichtungen des Kristalls sowie die Spitze des S-3*p*-Bandes bei niedrigen kinetischen Energien. Im ersten Testbetrieb konnte eine Energieauflösung von $\Delta E = 101 \pm 8$ meV und eine Winkelauflösung von $\Delta\vartheta = 1.6 \pm 0.25^\circ$ erzielt werden. Die Auflösung wurden an einem anderen Datensatz des Materials 1*T*-TiSe₂ bestimmt, da 1*T*-TaS₂ eine Bänder aufweist, welche die Fermienergie schneiden. Da die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten zeigen sie nicht das volle Auflösungsvermögen des Spektrometers, sondern stellen lediglich eine obere Grenze dar.

Der gesamte Datensatz ist vierdimensional und umfasst die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit beider Detektorpositionen und der kinetischen Energie. Ein aufwendiges Drehen der Probe oder des Analysators um die Probe zur Aufnahme der Valenzbandstruktur entfällt. Es konnte die Funktionsweise der Anlage und die gesteigerte Effizienz des Spektrometers gegenüber Halbkugelanalysatoren nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore: *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. Electronics **38**, 114–117 (1965).
- [2] Intel® Core™ i7-5960X Processor Extreme Edition (20M Cache, up to 3.50 GHz). http://ark.intel.com/de/products/82930/Intel-Core-i7-5960X-Processor-Extreme-Edition-20M-Cache-up-to-3_50-GHz, Intel Cooperation (11.09.2015).
- [3] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer (2005).
- [4] Y. Okada und Y. Tokumaru: *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*. J. Appl. Phys. **56**, 314–320 (1984).
- [5] E. Morosan, H. W. Zandbergen, B. S. Dennis, J. W. G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A. P. Ramirez, N. P. Ong und R. J. Cava: *Superconductivity in Cu_xTiSe_2* . Nat. Phys. **2**, 544–550 (2006).
- [6] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan und T. F. Heinz: *Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor*. Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010).
- [7] K. F. Mak, K. He, J. Shan und T. F. Heinz: *Control of valley polarization in monolayer MoS_2 by optical helicity*. Nat. Nano. **7**, 494–498 (2012).
- [8] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu und J. Feng: *Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide*. Nat. Commun. **3**, 887 (2012).
- [9] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao und X. Cui: *Valley polarization in MoS_2 monolayers by optical pumping*. Nat. Nano. **7**, 490–493 (2012).
- [10] J. Renteria, R. Samnakay, C. Jiang, T. R. Pope, P. Goli, Z. Yan, D. Wickramaratne, T. T. Salguero, A. G. Khitun, R. K. Lake und A. A. Balandin: *All-metallic electrically gated 2H-TaSe_2 thin-film switches and logic circuits*. J. Appl. Phys. **115** (2014).
- [11] Y. Gu, Y. Katsura, T. Yoshino, H. Takagi und K. Taniguchi: *Rechargeable magnesium-ion battery based on a TiSe_2 -cathode with d-p orbital hybridized electronic structure*. Sci. Rep. **5**, 12486 (2015).
- [12] J. A. Wilson und A. D. Yoffee: *The transition metal dichalcogenides; discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. **18**, 193–335 (1969).
- [13] A. Yoffe: *Electronic properties of two dimensional solids: The layer type transition metal dichalcogenides*, Band 13 der Reihe *Advances in Solid State Physics*. Springer Berlin Heidelberg (1973).

- [14] W. Y. Liang: *Optical anisotropy in layer compounds*. J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 551 (1973).
- [15] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo und S. Mahajan: *Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides*. Phys. Rev. Lett. **32**, 882–885 (1974).
- [16] R. C. Morris: *Connection between Charge-Density Waves and Superconductivity in NbSe₂*. Phys. Rev. Lett. **34**, 1164–1166 (1975).
- [17] P. Fazekas und E. Tosatti: *Electrical, structural and magnetic properties of pure and doped 1T-TaS₂*. Philos. Mag. Part B **39**, 229–244 (1979).
- [18] L. Perfetti, T. A. Gloor, F. Mila, H. Berger und M. Grioni: *Unexpected periodicity in the quasi-two-dimensional Mott insulator 1T-TaS₂ revealed by angle-resolved photoemission*. Phys. Rev. B **71**, 153101 (2005).
- [19] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forro und E. Tutis: *From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂*. Nat. Mater. **7**, 960–965 (2008).
- [20] D. J. Rahn, S. Hellmann, M. Kalläne, C. Sohrt, T. K. Kim, L. Kipp und K. Rossnagel: *Gaps and kinks in the electronic structure of the superconductor 2H-NbSe₂ from angle-resolved photoemission at 1 K*. Phys. Rev. B **85**, 224532 (2012).
- [21] R. Nitsche: *The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions*. J. Phys. Chem. Solids. **17**, 163 – 165 (1960).
- [22] C. Kittel und S. Hunklinger: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2013).
- [23] H. Crawack und C. Pettenkofer: *Calculation and XPS measurements of the Ta4f CDW splitting in Cu, Cs and Li intercalation phases of 1T-TaX₂ (X=S, Se)*. Solid State Commun. **118**, 325 – 332 (2001).
- [24] J. Rouxel: *Alkali Metal Intercalation Compounds of Transition Metal Chalkogenides; TX₂, TX₃, and TX₄ Chalkogenides*. In: F. Lévy: *Intercalated Layered Materials*, Band 6. D. Reidel Publishing Company (1979).
- [25] S. E. Stoltz, H. I. Starnberg und L. J. Holleboom: *Rb intercalation of 1T-TaSe₂ studied by photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **67**, 125107 (2003).
- [26] H. J. Crawack, Y. Tomm und C. Pettenkofer: *Localization and charge density wave transformation in Cs intercalated 1T-TaSe₂*. Surf. Sci. **465**, 301 – 309 (2000).
- [27] K. Rossnagel: *Suppression and emergence of charge-density waves at the surfaces of layered 1T-TiSe₂ and 1T-TaS₂ by in situ Rb deposition*. New J. Phys. **12**, 125018 (2010).
- [28] R. H. Friend und A. D. Yoffe: *Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides*. Adv. Phys. **36**, 1–94 (1987).

- [29] D. J. Rahn, E. Ludwig, J. Buck, F. Kronast, M. Marczyński-Bühlow, E. Kröger, L. Kipp und K. Rossnagel: *Laterally confined metal-to-insulator and quasi-two-dimensional-to-two-dimensional transition by focused Rb intercalation of 1T-TaS₂*. Phys. Rev. B **84**, 233105 (2011).
- [30] W. B. Clark und P. M. Williams: *Charge density waves in intercalated 1T-TaS₂*. Philos. Mag. **35**, 883–899 (1977).
- [31] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin: *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston (1976).
- [32] P. Fazekas: *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. Series in Modern Condensed Matter Physics. World Scientific (1999).
- [33] N. F. Mott: *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*. Proceedings of the Physical Society London A **62**, 416–422 (1949).
- [34] N. F. Mott: *Metal-insulator transitions*. Taylor & Francis, London, 2. Auflage (1990).
- [35] J. Hubbard: *Electron correlations in narrow energy bands*. Proceedings of the Royal Society London A **276**, 238–257 (1963).
- [36] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura: *Metal-insulator transitions*. Rev. Mod. Phys. **70**, 1039–1263 (1998).
- [37] S. Hellmann: *Über ultraschnelle Elektronendynamiken in Ladungsdichtewellen-Systemen*. Doktorarbeit, IEAP der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2012).
- [38] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*. International Series of Monographs on Physics. Clarendon Press (1996).
- [39] G. Gruner: *Density Waves In Solids*. Frontiers in Physics. Westview Press (2009).
- [40] K. Rossnagel: *On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides*. J. Phys. Condens. Matter **23**, 213001 (2011).
- [41] E. Canadell und M. H. Whangbo: *Conceptual aspects of structure-property correlations and electronic instabilities, with applications to low-dimensional transition-metal oxides*. Chem. Rev. **91**, 965–1034 (1991).
- [42] C. DeWitt und R. Balian: 1967, *Many-Body Physics*. Nummer 67 in 1967, *Many-Body Physics*. Routledge (1967).
- [43] M. D. Johannes und I. I. Mazin: *Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals*. Phys. Rev. B **77**, 165135 (2008).
- [44] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut und J. Rouxel: *Electric Field Breakdown of Charge-Density-Wave—Induced Anomalies in NbSe₃*. Phys. Rev. Lett. **37**, 602–606 (1976).
- [45] G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus und C. Schlenker: *The blue bronze K_{0.3}MoO₃: A new one-dimensional conductor*. Solid State Commun. **37**, 599 – 603 (1981).

- [46] W. Kohn: *Excitonic Phases*. Phys. Rev. Lett. **19**, 439–442 (1967).
- [47] T. Pillo, J. Hayoz, H. Berger, F. Lévy, L. Schlapbach und P. Aebi: *Photoemission of bands above the Fermi level: The excitonic insulator phase transition in 1T-TiSe₂*. Phys. Rev. B **61**, 16213–16222 (2000).
- [48] J. Neuenschwander und P. Wachter: *Pressure-driven semiconductor-metal transition in intermediate-valence TmSe_{1-x}Te_x and the concept of an excitonic insulator*. Phys. Rev. B **41**, 12693–12709 (1990).
- [49] B. Bucher, P. Steiner und P. Wachter: *Excitonic insulator phase in TmSe_{0.45}Te_{0.55}*. Phys. Rev. Lett. **67**, 2717–2720 (1991).
- [50] G. K. Wertheim, F. J. Disalvo und S. Chiang: *Sign and amplitude of charge density waves in 1T-TaS₂ and TaSe₂*. Phys. Lett. A **54**, 304 – 306 (1975).
- [51] S. Sharma, S. Auluck und M. A. Khan: *Optical properties of 1T and 2H phase of TaS₂ and TaSe₂*. Pramana **54**, 431–440 (2000).
- [52] M. Bovet, D. Popović, F. Clerc, C. Koitzsch, U. Probst, E. Bucher, H. Berger, Naumovi und P. Aebi: *Pseudogapped Fermi surfaces of 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂: A charge density wave effect*. Phys. Rev. B **69**, 125117 (2004).
- [53] R. Inada, Y. Ōnuki und S. Tanuma: *Hall effect of 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂*. Physica B+C **99**, 188 – 192 (1980).
- [54] F. Clerc, M. Bovet, H. Berger, L. Despont, C. Koitzsch, O. Gallus, L. Patthey, M. Shi, J. Krempasky, M. G. Garnier und P. Aebi: *Spin-orbit splitting in the valence bands of 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂*. J. Phys. Condens. Matter **16**, 3271 (2004).
- [55] A. H. Reshak und S. Auluck: *Full-potential calculations of the electronic and optical properties for 1T and 2H phases of TaS₂ and TaSe₂*. Physica B Condens. Matter **358**, 158 – 165 (2005).
- [56] A. M. Woolley und G. Wexler: *Band structures and Fermi surfaces for 1T-TaS₂, 1T-TaSe₂ and 1T-VSe₂*. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 2601 (1977).
- [57] H. W. Myron und A. J. Freeman: *Electronic structure and Fermi-surface-related instabilities in 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂*. Phys. Rev. B **11**, 2735–2739 (1975).
- [58] L. Perfetti, A. Georges, S. Florens, S. Biermann, S. Mitrovic, H. Berger, Y. Tamm, H. Höchst und M. Grioni: *Spectroscopic Signatures of a Bandwidth-Controlled Mott Transition at the Surface of 1T-TaSe₂*. Phys. Rev. Lett. **90**, 166401 (2003).
- [59] S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti, L. Perfetti, H. Berger und M. Grioni: *Mott Phase at the Surface of 1T-TaSe₂ Observed by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **94**, 036405 (2005).
- [60] K. Horiba, K. Ono, J. H. Oh, T. Kihara, S. Nakazono, M. Oshima, O. Shiino, H. W. Yeom, A. Kakizaki und Y. Aiura: *Charge-density wave and three-dimensional Fermi surface in 1T-TaSe₂ studied by photoemission spectroscopy*. Phys. Rev. B **66**, 073106 (2002).

- [61] F. J. Di Salvo, R. G. Maines, J. V. Waszczak und R. E. Schwall: *Preparation and properties of 1T-TaSe₂*. Solid State Commun. **14**, 497 – 501 (1974).
- [62] G. A. Wiegers, deJ. L. Boer, A. Meetsma und vanS. Smaalen: *Domain structure and refinement of the triclinic superstructure of 1T-TaSe₂ by single crystal X-ray diffraction*. Zeitschrift für Kristallographie - crystalline materials **216**, 45–50 (2001).
- [63] R. Brouwer und F. Jellinek: *The low-temperature superstructures of 1T-TaSe₂ and 2H-TaSe₂*. Physica B+C **99**, 51 – 55 (1980).
- [64] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo und S. Mahajan: *Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides*. Adv. Phys. **24**, 117–201 (1975).
- [65] C. B. Scruby, P. M. Williams und G. S. Parry: *The role of charge density waves in structural transformations of 1T TaS₂*. Philos. Mag. **31**, 255–274 (1975).
- [66] S. Hellmann, M. Beye, C. Sohrt, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Kalläne, M. Marczynski-Bühlow, F. Hennies, M. Bauer, A. Föhlisch, L. Kipp, W. Wurth und K. Rossnagel: *Ultrafast Melting of a Charge-Density Wave in the Mott Insulator 1T-TaS₂*. Phys. Rev. Lett. **105**, 187401 (2010).
- [67] H. P. Hughes und R. A. Pollak: *Charge density waves in layered metals observed by X-ray photoemission*. Philos. Mag. **34**, 1025–1046 (1976).
- [68] H. Hughes und J. Scarfe: *Electronic Structure from Core Level Lineshapes in Charge Density Wave and Intercalate Systems*. In: H. P. Hughes und H. I. Starnberg: *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*, Band 24 der Reihe *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, 99-160. Springer Netherlands (2000).
- [69] H. P. Hughes und J. A. Scarfe: *Site Specific Photohole Screening in a Charge Density Wave*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3069–3072 (1995).
- [70] H. P. Hughes und J. A. Scarfe: *Lineshapes in core-level photoemission from metals: I. Theory and computational analysis*. J. Phys. Condens. Matter **8**, 1421 (1996).
- [71] H. P. Hughes und J. A. Scarfe: *Lineshapes in core-level photoemission from metals: II. 2H-TaS₂ and its transition metal intercalates*. J. Phys. Condens. Matter **8**, 1439 (1996).
- [72] H. P. Hughes und J. A. Scarfe: *Lineshapes in core-level photoemission from metals: III. Site-dependent screening in the charge density wave materials 1T- and 4H_b-TaS₂*. J. Phys. Condens. Matter **8**, 1457 (1996).
- [73] F. J. Di Salvo, D. E. Moncton und J. V. Waszczak: *Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe₂*. Phys. Rev. B **14**, 4321–4328 (1976).
- [74] O. Anderson, G. Karschnick, R. Manzke und M. Skibowski: *The phase transition in the electronic structure of 1T-TiSe₂*. Solid State Commun. **53**, 339–342 (1985).
- [75] T. E. Kidd, T. Miller, M. Y. Chou und T.-C. Chiang: *Electron-Hole Coupling and the Charge Density Wave Transition in TiSe₂*. Phys. Rev. Lett. **88**, 226402 (2002).

- [76] J. C. E. Rasch, T. Stemmler, B. Müller, L. Dudy und R. Manzke: *1T-TiSe₂: Semimetal or Semiconductor?* Phys. Rev. Lett. **101**, 237602 (2008).
- [77] M. M. May, C. Brabetz, C. Janowitz und R. Manzke: *Charge-Density-Wave Phase of 1T-TiSe₂: The Influence of Conduction Band Population.* Phys. Rev. Lett. **107**, 176405 (2011).
- [78] H. Cercellier, C. Monney, F. Clerc, C. Battaglia, L. Despont, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, L. Patthey, H. Berger und L. Forró: *Evidence for an Excitonic Insulator Phase in 1T-TiSe₂.* Phys. Rev. Lett. **99**, 146403 (2007).
- [79] C. Monney, H. Cercellier, F. Clerc, C. Battaglia, E. F. Schwier, C. Didiot, M. G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, H. Berger, L. Forró und L. Patthey: *Spontaneous exciton condensation in 1T-TiSe₂: BCS-like approach.* Phys. Rev. B **79**, 045116 (2009).
- [80] C. Monney, C. Battaglia, H. Cercellier, P. Aebi und H. Beck: *Exciton Condensation Driving the Periodic Lattice Distortion of 1T-TiSe₂.* Phys. Rev. Lett. **106**, 106404 (2011).
- [81] E. Möhr-Vorobeva, S. L. Johnson, P. Beaud, U. Staub, R. De Souza, C. Milne, G. Ingold, J. Demsar, H. Schaefer und A. Titov: *Nonthermal Melting of a Charge Density Wave in TiSe₂.* Phys. Rev. Lett. **107**, 036403 (2011).
- [82] M. Holt, P. Zschack, H. Hong, M. Y. Chou und T.-C. Chiang: *X-Ray Studies of Phonon Softening in TiSe₂.* Phys. Rev. Lett. **86**, 3799–3802 (2001).
- [83] A. Bussmann-Holder und H. Büttner: *Charge-density-wave formation in TiSe₂ driven by an incipient antiferroelectric instability.* J. Phys. Condens. Matter **14**, 7973 (2002).
- [84] K. Rossnagel, L. Kipp und M. Skibowski: *Charge-density-wave phase transition in 1T-TiSe₂: Excitonic insulator versus band-type Jahn-Teller mechanism.* Phys. Rev. B **65**, 235101 (2002).
- [85] M. Calandra und F. Mauri: *Charge-Density Wave and Superconducting Dome in TiSe₂ from Electron-Phonon Interaction.* Phys. Rev. Lett. **106**, 196406 (2011).
- [86] F. Weber, S. Rosenkranz, J.-P. Castellán, R. Osborn, G. Karapetrov, R. Hott, R. Heid, K.-P. Bohnen und A. Alatas: *Electron-Phonon Coupling and the Soft Phonon Mode in TiSe₂.* Phys. Rev. Lett. **107**, 266401 (2011).
- [87] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohrt, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L. M. Avila, M. Kalläne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer: *Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta.* Nature **471**, 490–493 (2011).
- [88] S. Hellmann, T. Rohwer, M. Kalläne, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer und K. Rossnagel: *Time-domain classification of charge-density-wave insulators.* Nat. Commun. **3**, 1069 (2012).
- [89] K. Rossnagel, E. Rotenberg, H. Koh, N. V. Smith und L. Kipp: *Continuous Tuning of Electronic Correlations by Alkali Adsorption on Layered 1T-TaS₂.* Phys. Rev. Lett. **95**, 126403 (2005).

- [90] H. I. Starnberg, H. E. Brauer und V. N. Strocov: *Low temperature adsorption of Cs on layered TiS_2 studied by photoelectron spectroscopy*. Surf. Sci. **384**, L785 – L790 (1997).
- [91] S. E. Stoltz, H. I. Starnberg und L. J. Holleboom: *Rb deposition on TiSe_2 and TiTe_2 at 100 K and at room temperature studied by photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **71**, 125403 (2005).
- [92] G. Wu, H. X. Yang, L. Zhao, X. G. Luo, T. Wu, G. Y. Wang und X. H. Chen: *Transport properties of single-crystalline Cu_xTiSe_2 ($0.015 \leq x \leq 0.110$)*. Phys. Rev. B **76**, 024513 (2007).
- [93] D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, E. Morosan, N. L. Wang, Y. Xia, R. J. Cava und M. Z. Hasan: *Emergence of Fermi Pockets in a New Excitonic Charge-Density-Wave Melted Superconductor*. Phys. Rev. Lett. **98**, 117007 (2007).
- [94] J. F. Zhao, H. W. Ou, G. Wu, B. P. Xie, Y. Zhang, D. W. Shen, J. Wei, L. X. Yang, J. K. Dong, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, X. H. Chen und D. L. Feng: *Evolution of the Electronic Structure of $1\text{T-Cu}_x\text{TiSe}_2$* . Phys. Rev. Lett. **99**, 146401 (2007).
- [95] A. F. Kusmartseva, B. Sipos, H. Berger, L. Forró und E. Tutis: *Pressure Induced Superconductivity in Pristine 1T-TiSe_2* . Phys. Rev. Lett. **103**, 236401 (2009).
- [96] E. Morosan, L. Li, N. P. Ong und R. J. Cava: *Anisotropic properties of the layered superconductor $\text{Cu}_{0.07}\text{TiSe}_2$* . Phys. Rev. B **75**, 104505 (2007).
- [97] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer: *Microscopic Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. **106**, 162–164 (1957).
- [98] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer: *Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. **108**, 1175–1204 (1957).
- [99] A. Damascelli, Z. Hussain und Z.-X. Shen: *Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors*. Rev. Mod. Phys. **75**, 473–541 (2003).
- [100] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles und J. V. Waszczak: *Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid*. Phys. Rev. Lett. **62**, 214–216 (1989).
- [101] F. Reinert, G. Nicolay, B. Eltner, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hufner, U. Probst und E. Bucher: *Observation of a BCS Spectral Function in a Conventional Superconductor by Photoelectron Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3930–3933 (2000).
- [102] S. Tsuda, T. Yokoya, Y. Takano, H. Kito, A. Matsushita, F. Yin, J. Itoh, H. Harima und S. Shin: *Definitive Experimental Evidence for Two-Band Superconductivity in MgB_2* . Phys. Rev. Lett. **91**, 127001 (2003).
- [103] I. Guillamon, H. Suderow, F. Guinea und S. Vieira: *Intrinsic atomic-scale modulations of the superconducting gap of 2H-NbSe_2* . Phys. Rev. B **77**, 134505 (2008).

- [104] D. V. Evtushinsky, D. S. Inosov, V. B. Zabolotnyy, A. Koitzsch, M. Knupfer, B. Büchner, M. S. Viazovska, G. L. Sun, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, B. Keimer, A. Varykhalov, A. A. Kordyuk und S. V. Borisenko: *Momentum dependence of the superconducting gap in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$* . Phys. Rev. B **79**, 054517 (2009).
- [105] Y. Noat, T. Cren, F. Debontridder, D. Roditchev, W. Sacks, P. Toulemonde und A. San Miguel: *Signatures of multigap superconductivity in tunneling spectroscopy*. Phys. Rev. B **82**, 014531 (2010).
- [106] H. Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik und Chemie **267**, 983 (1887).
- [107] W. Hallwachs: *Über einen Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*. Annalen der Physik und Chemie **269**, 301 (1888).
- [108] J. J. Thomson: *Cathode rays*. Philos. Mag. **44**, 293ff (1897).
- [109] P. Lennard: *Über die lichtelektrische Wirkung*. Annalen der Physik **8**, 147ff (1902).
- [110] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik **322**, 132–148 (1905).
- [111] K. Siegbahn: *Electron spectroscopy - an outlook*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **5**, 3 – 97 (1974).
- [112] A. Damascelli: *Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES*. Phys. Scr. **2004**, 61 (2004).
- [113] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, B. O. Wells, S. L. Hulbert, Q. Li, G. D. Gu und N. Koshizuka: *Evidence for Quantum Critical Behavior in the Optimally Doped Cuprate $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* . Science **285**, 2110–2113 (1999).
- [114] F. Reinert und S. Hüfner: *Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications*. New J. Phys. **7**, 97 (2005).
- [115] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*. Springer-Verlag - Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage (2003).
- [116] W. E. Spicer: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys. Rev. **112**, 114–122 (1958).
- [117] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal. **1**, 2–11 (1979).
- [118] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*. Surf. Interface Anal. **43**, 689–713 (2011).
- [119] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki und S. Suga: *Probing bulk states of correlated electron systems by high-resolution resonance photoemission*. Nature **403**, 396–398 (2000).

- [120] R. Claessen, M. Sing, M. Paul, G. Berner, A. Wetscherek, A. Müller und W. Drube: *Hard x-ray photoelectron spectroscopy of oxide hybrid and heterostructures: a new method for the study of buried interfaces*. New J. Phys. **11**, 125007 (2009).
- [121] A. X. Gray, C. Papp, S. Ueda, B. Balke, Y. Yamashita, L. Plucinski, J. Minár, J. Braun, E. R. Ylvisaker, C. M. Schneider, W. E. Pickett, H. Ebert, K. Kobayashi und C. S. Fadley: *Probing bulk electronic structure with hard X-ray angle-resolved photoemission*. Nat. Mater. **10**, 759–764 (2011).
- [122] S. Hüfner, R. Claessen, F. Reinert, T. Straub, V. N. Strocov und P. Steiner: *Photoemission spectroscopy in metals: band structure-Fermi surface-spectral function*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **100**, 191–213 (1999).
- [123] P. J. Feibelman und D. E. Eastman: *Photoemission spectroscopy—Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology*. Phys. Rev. B **10**, 4932–4947 (1974).
- [124] K. Rossnagel: *On the Electronic Structure of Layered Transition-Metal Compounds*. Habilitationsschrift, IEAP der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2009).
- [125] T. Koopmans: *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica **1**, 104 – 113 (1934).
- [126] L. Hedin und S. Lundqvist: *Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids*. In: D. T. Frederick Seitz und H. Ehrenreich: *Solid State Physics*, Band 23, 1 - 181. Academic Press (1970).
- [127] P. A. Cox und F. A. Orchard: *On band intensities in the photoelectron spectra of open-shell molecules*. Chem. Phys. Lett. **7**, 273–275 (1970).
- [128] R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig und H. J. Guggenheim: *Multiplet Splitting of the 4s and 5s Electrons of the Rare Earths*. Phys. Rev. B **5**, 1037–1039 (1972).
- [129] C. S. Fadley: *Basic Concepts of X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*. Academic Press (London) (1978).
- [130] G. D. Mahan: *Excitons in Metals: Infinite Hole Mass*. Phys. Rev. **163**, 612–617 (1967).
- [131] K. Karlsson, O. Gunnarsson und O. Jepsen: *Cuprate Core-Level Line Shapes for Different Cu-O Networks*. Phys. Rev. Lett. **82**, 3528–3531 (1999).
- [132] E. Desimoni, G. I. Casella, T. R. I. Cataldi und C. Malitesta: *A comparison of some asymmetrical line shapes for XPS data analysis*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **49**, 247–261 (1989).
- [133] G. K. Wertheim und P. H. Citrin: *Photoemission in solids*, Band 1. Springer Verlag (Berlin) (1978).
- [134] M. Bauer, C. Lei, R. Tobey, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn: *Time-resolved UPS: A new experimental technique for the study of surface chemical reactions on femtosecond time-scales*. Surf. Sci. **532**, 1159–1165 (2003).

- [135] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges und M. Wolf: *Time Evolution of the Electronic Structure of 1T-TaS₂ through the Insulator-Metal Transition*. Phys. Rev. Lett. **97**, 067402 (2006).
- [136] F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J.-H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. R. Fisher und Z.-X. Shen: *Transient Electronic Structure and Melting of a Charge Density Wave in TbTe₃*. Science **321**, 1649–1652 (2008).
- [137] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer und R. W. Schoenlein: *Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale*. Phys. Rev. B **70**, 161102 (2004).
- [138] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov und T. Rasing: *Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses*. Nature **435**, 655–657 (2005).
- [139] R. Clauberg und A. Blacha: *High electron density effects in electron spectroscopies: Consequences for picosecond photoemission and electron-beam sampling*. J. Appl. Phys. **65**, 4095–4106 (1989).
- [140] T. L. Gilton, J. P. Cowin, G. D. Kubiak und A. V. Hamza: *Intense surface photoemission: Space charge effects and self-acceleration*. J. Appl. Phys. **68**, 4802–4810 (1990).
- [141] G. Farkas und C. Toth: *Energy spectrum of photoelectrons produced by picosecond laser-induced surface multiphoton effect*. Phys. Rev. A **41**, 4123 – 4126 (1990).
- [142] C. Girardeau-Montaut und J. P. Girardeau-Montaut: *Space-charge effect on the energy spectrum of photoelectrons produced by high-intensity short-duration laser pulses on a metal*. Phys. Rev. A **44**, 1409 – 1411 (1991).
- [143] M. V. Ammosov: *Influence of the Coulomb repulsion between electrons on their energy spectrum in the case of the nonlinear surface photoeffect*. J Opt Soc Am B **8**, 2260–2264 (1991).
- [144] S. Hellmann, K. Rossnagel, M. Marczyński-Bühlöw und L. Kipp: *Vacuum space-charge effects in solid-state photoemission*. Phys. Rev. B **79**, 035402 (2009).
- [145] J. Graf, S. Hellmann, C. Jozwiak, C. L. Smallwood, Z. Hussain, R. A. Kaindl, L. Kipp, K. Rossnagel und A. Lanzara: *Vacuum space charge effect in laser-based solid-state photoemission spectroscopy*. J. Appl. Phys. **107** (2010).
- [146] S. Hellmann, T. Ott, L. Kipp und K. Rossnagel: *Vacuum space-charge effects in nano-ARPES*. Phys. Rev. B **85**, 075109 (2012).
- [147] A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz und U. Heinzmann: *Attosecond spectroscopy in condensed matter*. Nature **449**, 1029–1032 (2007).

- [148] W. Tremel, R. Seshadri und E. Finckh: *Metall oder Nichtmetall? Das ist hier die Frage!* Chemie in unserer Zeit **35**, 42–58 (2001).
- [149] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg: *A very high resolution electron spectrometer*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **70**, 117 – 128 (1994).
- [150] R. Z. Bachrach, F. C. Brown und S. B. M. Hagström: *Photoelectron spectroscopy by time-of-flight technique using synchrotron radiation*. J. Vac. Sci. Technol. **12**, 309–312 (1975).
- [151] M. E. Rudd: *Electrostatic Analyzers*. In: K. D. Sevier: *Low Energy Electron Spectrometry*, 17–32. Wiley-Interscience (1972).
- [152] J. L. Wiza: *Microchannel plate detectors*. Nucl. Instrum. Methods. **162**, 587 – 601 (1979).
- [153] G. Öhrwall, P. Karlsson, M. Wirde, M. Lundqvist, P. Andersson, D. Ceolin, B. Wannberg, T. Kachel, H. Dürr, W. Eberhardt und S. Svensson: *A new energy and angle resolving electron spectrometer – First results*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **183**, 125 – 131 (2011).
- [154] D. Atwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press (Cambridge) (1999).
- [155] D. H. Bilderback, P. Elleaume und E. Weckert: *Review of third and next generation synchrotron light sources*. J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **38**, S773 (2005).
- [156] P. F. Moulton: *Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃*. J Opt Soc Am B **3**, 125–133 (1986).
- [157] H. Petek und S. Ogawa: *Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals*. Prog. Surf. Sci. **56**, 239 – 310 (1997).
- [158] J. C. Petersen, S. Kaiser, N. Dean, A. Simoncig, H. Y. Liu, A. L. Cavalieri, C. Cacho, I. C. E. Turcu, E. Springate, F. Frassetto, L. Poletto, S. S. Dhesi, H. Berger und A. Cavalleri: *Clocking the Melting Transition of Charge and Lattice Order in 1T-TaS₂ with Ultrafast Extreme-Ultraviolet Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **107**, 177402 (2011).
- [159] I. V. Hertel und C.-P. Schulz: *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Springer Verlag (2008).
- [160] M. Protopapas, C. H. Keitel und P. L. Knight: *Atomic physics with super-high intensity lasers*. Rep. Prog. Phys. **60**, 389–486 (1997).
- [161] P. B. Corkum: *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1994–1997 (1993).
- [162] C. Rulliere: *Femtosecond Laser Pulses*. Springer Science and Business Media Inc. (2005).

- [163] C. G. Durfee, A. R. Rundquist, S. Backus, C. Herne, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn: *Phase Matching of High-Order Harmonics in Hollow Waveguides*. Phys. Rev. Lett. **83**, 2187–2190 (1999).
- [164] W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D. B. Milosevic, G. G. Paulus und H. Walther: *Above-threshold ionization: From classical features to quantum effects*. Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **48** (2002).
- [165] E. A. Gibson, A. Paul, N. Wagner, R. Tobey, S. Backus, I. P. Christov, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn: *High-Order Harmonic Generation up to 250 eV from Highly Ionized Argon*. Phys. Rev. Lett. **92**, 033001 (2004).
- [166] A. Paul, E. A. Gibson, X. Zhang, A. Lytle, T. Popmintchev, X. Zhou, M. M. Murnane, I. P. Christov und H. C. Kapteyn: *Phase-matching techniques for coherent soft X-ray generation*. IEEE J. Quantum Electron. **42**, 14–26 (2006).
- [167] E. Dagotto: *Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems*. Science **309**, 257–262 (2005).
- [168] M. Rini, R. Tobey, N. Dean, J. Itatani, Y. Tomioka, Y. Tokura, R. W. Schoenlein und A. Cavalleri: *Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation*. Nature **449**, 72–74 (2007).
- [169] F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J.-H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. R. Fisher und Z.-X. Shen: *Transient Electronic Structure and Melting of a Charge Density Wave in TbTe₃*. Science **321**, 1649–1652 (2008).
- [170] R. Yusupov, T. Mertelj, V. V. Kabanov, S. Brazovskii, P. Kusar, J.-H. Chu, I. R. Fisher und D. Mihailovic: *Coherent dynamics of macroscopic electronic order through a symmetry breaking transition*. Nat. Phys. **6**, 681–684 (2010).
- [171] M. Eichberger, H. Schafer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demsar, H. Berger, G. Moriena, G. Sciaini und R. J. D. Miller: *Snapshots of cooperative atomic motions in the optical suppression of charge density waves*. Nature **468**, 799–802 (2010).
- [172] D. Fausti, R. I. Tobey, N. Dean, S. Kaiser, A. Dienst, M. C. Hoffmann, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi und A. Cavalleri: *Light-Induced Superconductivity in a Stripe-Ordered Cuprate*. Science **331**, 189–191 (2011).
- [173] H. Ichikawa, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichiyanagi, M. Chollet, L. Guerin, N. Dean, A. Cavalleri, S.-i. Adachi, T.-h. Arima, H. Sawa, Y. Ogimoto, M. Nakamura, R. Tamaki, K. Miyano und S.-y. Koshihara: *Transient photoinduced 'hidden' phase in a manganite*. Nat. Mater. **10**, 101–105 (2011).
- [174] S. Wall, D. Brida, S. R. Clark, H. P. Ehrke, D. Jaksch, A. Ardavan, S. Bonora, H. Uemura, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Okamoto, G. Cerullo und A. Cavalleri: *Quantum interference between charge excitation paths in a solid-state Mott insulator*. Nat. Phys. **7**, 114–118 (2011).

- [175] C. L. Smallwood, J. P. Hinton, C. Jozwiak, W. Zhang, J. D. Koralek, H. Eisaki, D.-H. Lee, J. Orenstein und A. Lanzara: *Tracking Cooper Pairs in a Cuprate Superconductor by Ultrafast Angle-Resolved Photoemission*. Science **336**, 1137–1139 (2012).
- [176] K. W. Kim, A. Pashkin, H. Schäfer, M. Beyer, M. Porer, T. Wolf, C. Bernhard, J. Demsar, R. Huber und A. Leitenstorfer: *Ultrafast transient generation of spin-density-wave order in the normal state of BaFe_2As_2 driven by coherent lattice vibrations*. Nat. Mater. **11**, 497–501 (2012).
- [177] S. de Jong, R. Kukreja, C. Trabant, N. Pontius, C. F. Chang, T. Kachel, M. Beye, F. Sorgenfrei, C. H. Back, B. Bräuer, W. F. Schlotter, J. J. Turner, O. Krupin, M. Doehler, D. Zhu, M. A. Hossain, A. O. Scherz, D. Fausti, F. Novelli, M. Esposito, W. S. Lee, Y. D. Chuang, D. H. Lu, R. G. Moore, M. Yi, M. Trigo, P. Kirchmann, L. Pathey, M. S. Golden, M. Buchholz, P. Metcalf, F. Parmigiani, W. Wurth, A. Föhlisch, C. Schüßler-Langeheine und H. A. Dürr: *Speed limit of the insulator–metal transition in magnetite*. Nat. Mater. **12**, 882–886 (2013).
- [178] K. Rossnagel und N. V. Smith: *Spin-orbit coupling in the band structure of reconstructed 1T-TaS_2* . Phys. Rev. B **73**, 073106 (2006).
- [179] S. Mathias, L. Miaja-Avila, M. M. Murnane, H. Kapteyn, M. Aeschlimann und M. Bauer: *Angle-resolved photoemission spectroscopy with a femtosecond high harmonic light source using a two-dimensional imaging electron analyzer*. Rev. Sci. Instrum. **78** (2007).
- [180] C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer und K. Rossnagel: *How fast can a Peierls-Mott insulator be melted?* Faraday Discuss. **171**, 243–257 (2014).
- [181] A. Rundquist, C. G. Durfee, Z. Chang, C. Herne, S. Backus, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn: *Phase-Matched Generation of Coherent Soft X-rays*. Science **280**, 1412–1415 (1998).
- [182] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis: *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50\text{--}30000\text{ eV}$, $Z = 1\text{--}92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181–342 (1993).
http://henke.lbl.gov/optical_constants (15.8.2015).
- [183] S. Eich, A. Stange, A. V. Carr, J. Urbancic, T. Popmintchev, M. Wiesenmayer, K. Jansen, A. Ruffing, S. Jakobs, T. Rohwer, S. Hellmann, C. Chen, P. Matyba, L. Kipp, K. Rossnagel, M. Bauer, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. Mathias und M. Aeschlimann: *Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy with optimized high-harmonic pulses using frequency-doubled Ti:Sapphire lasers*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **195**, 231 – 236 (2014).
- [184] S. Sugai: *Lattice Vibrations in the Charge-Density-Wave States of Layered Transition Metal Dichalcogenides*. Phys. Status Solidi B Basic Solid. State Phys. **129**, 13–39 (1985).
- [185] W. L. McMillan: *Microscopic model of charge-density waves in 2H-TaSe_2* . Phys. Rev. B **16**, 643–650 (1977).

- [186] T. Ritschel, J. Trinckauf, K. Koepf, B. Buchner, M. v. Zimmermann, H. Berger, Y. I. Joe, P. Abbamonte und J. Geck: *Orbital textures and charge density waves in transition metal dichalcogenides*. Nat. Phys. **11**, 328–331 (2015).
- [187] M. Beck, M. Klammer, S. Lang, P. Leiderer, V. V. Kabanov, G. N. Gol'tsman und J. Demsar: *Energy-Gap Dynamics of Superconducting NbN Thin Films Studied by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **107**, 177007 (2011).
- [188] L. Stojchevska, P. Kusar, T. Mertelj, V. V. Kabanov, Y. Toda, X. Yao und D. Mihailovic: *Mechanisms of nonthermal destruction of the superconducting state and melting of the charge-density-wave state by femtosecond laser pulses*. Phys. Rev. B **84**, 180507 (2011).
- [189] A. Tomeljak, H. Schäfer, D. Städter, M. Beyer, K. Biljakovic und J. Demsar: *Dynamics of Photoinduced Charge-Density-Wave to Metal Phase Transition in $K_{0.3}MoO_3$* . Phys. Rev. Lett. **102**, 066404 (2009).
- [190] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, M. Wolf, H. Berger, S. Biermann und A. Georges: *Femtosecond dynamics of electronic states in the Mott insulator 1T-TaS₂ by time resolved photoelectron spectroscopy*. New J. Phys. **10**, 053019 (2008).
- [191] J. K. Freericks, H. R. Krishnamurthy, Y. Ge, A. Y. Liu und T. Pruschke: *Theoretical description of time-resolved pump/probe photoemission in TaS₂: a single-band DFT+DMFT(NRG) study within the quasiequilibrium approximation*. Phys. Status Solidi B **246**, 948–954 (2009).
- [192] H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa und Y. Tokura: *Photoinduced transition from Mott insulator to metal in the undoped cuprates Nd₂CuO₄ and La₂CuO₄*. Phys. Rev. B **83**, 125102 (2011).
- [193] S. Hellmann, C. Sohrt, M. Beye, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, M. Marczyński-Bühlw, M. Kalläne, H. Redlin, F. Hennies, M. Bauer, A. Föhlich, L. Kipp, W. Wurth und K. Rossnagel: *Time-resolved x-ray photoelectron spectroscopy at FLASH*. New J. Phys. **14**, 013062 (2012).
- [194] R. Follath, F. Senf und W. Gudat: *Plane-grating monochromator at BESSY II using collimated light*. J. Synchrotron Radiat. **5**, 769–771 (1998).
- [195] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, R. Follath und B. Büchner: *One-Sign Order Parameter in Iron Based Superconductor*. Symmetry **4**, 251–264 (2012).
- [196] J. Viehhaus, F. Scholz, S. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltsmann, P. Walter und F. Siewert: *The Variable Polarization XUV Beamline P04 at PETRA III: Optics, mechanics and their performance*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **710**, 151 – 154 (2013).
- [197] A. Gloskovskii, G. Stryganyuk, G. H. Fecher, C. Felser, S. Thiess, H. Schulz-Ritter, W. Drube, G. Berner, M. Sing, R. Claessen und M. Yamamoto: *Magnetometry of buried layers—Linear magnetic dichroism and spin detection in angular resolved hard X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **185**, 47 – 52 (2012).

- [198] S. Doniach und M. Sunjic: *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 285 (1970).
- [199] P. H. Citrin, P. Eisenberger und D. R. Hamann: *Phonon Broadening of X-Ray Photoemission Linewidths*. Phys. Rev. Lett. **33**, 965–969 (1974).
- [200] P. H. Citrin, P. M. Eisenberger, W. C. Marra, T. Åberg, J. Utriainen und E. Källne: *Linewidths in x-ray photoemission and x-ray emission spectroscopies: What do they measure?* Phys. Rev. B **10**, 1762–1765 (1974).
- [201] J. A. D. Matthew und M. G. Devey: *The breadths of X-ray photoelectron peaks in ionic crystals*. J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, L335 (1974).
- [202] S. Tougaard und P. Sigmund: *Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*. Phys. Rev. B **25**, 4452–4466 (1982).
- [203] S. Tougaard: *Deconvolution of loss features from electron spectra*. Surf. Sci. **139**, 208 – 218 (1984).
- [204] S. Tougaard und B. Jørgensen: *Inelastic background intensities in XPS spectra*. Surf. Sci. **143**, 482 – 494 (1984).
- [205] D. A. Shirley: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Phys. Rev. B **5**, 4709–4714 (1972).
- [206] J. Végh: *The analytical form of the Shirley-type background*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **46**, 411 – 417 (1988).
- [207] A. Jouaiti, A. Mosser, M. Romeo und S. Shindo: *Background calculation for X-ray photoelectron spectra analysis*. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **59**, 327 – 340 (1992).
- [208] M.-L. Doublet, S. Remy und F. Lemoigno: *Density functional theory analysis of the local chemical bonds in the periodic tantalum dichalcogenides TaX_2 ($X = S, Se, Te$)*. J. Chem. Phys. **113**, 5879–5890 (2000).
- [209] T. Hasegawa, W. Yamaguchi, J.-J. Kim, W. Wei, M. Nantoh, H. Ikuta, K. Kitazawa, A. Manivannan, A. Fujishima und K. Uchinokura: *Spatial variations of the local density of states modified by CDWs in $1T-TaS_{2-x}Se_x$* . Surf. Sci. **314**, 269 – 274 (1994).
- [210] J. J. Yeh und I. Lindau: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 – 155 (1985).
- [211] J. H. Scofield: *Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV*. National Technical Information Center, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce (1973).
- [212] D. Perry: *Handbook of Inorganic Compounds*. CRC Press (2011).
- [213] P. H. Citrin, G. K. Wertheim und Y. Baer: *Many-body processes in x-ray photoemission line shapes from Li, Na, Mg, and Al metals*. Phys. Rev. B **16**, 4256–4282 (1977).

- [214] M. Eibschutz: *Sign and amplitude of commensurate charge-density waves in 1T-TaSe₂*. Phys. Rev. B **45**, 10914–10917 (1992).
- [215] A. Asenov, A. R. Brown, J. H. Davies, S. Kaya und G. Slavcheva: *Simulation of intrinsic parameter fluctuations in decanometer and nanometer-scale MOSFETs*. IEEE Electr. Dev. **50**, 1837–1852 (2003).
- [216] M. Cazzaniga, H. Cercellier, M. Holzmann, C. Monney, P. Aebi, G. Onida und V. Olevano: *Ab initio many-body effects in TiSe₂: A possible excitonic insulator scenario from GW band-shape renormalization*. Phys. Rev. B **85**, 195111 (2012).
- [217] R. Bianco, M. Calandra und F. Mauri: *Electronic and vibrational properties of TiSe₂ in the charge-density-wave phase from first principles*. Phys. Rev. B **92**, 094107 (2015).
- [218] M. Porer, U. Leierseder, J. M. Ménard, H. Dachraoui, L. Mouchliadis, I. E. Perakis, U. Heinzmann, J. Demsar, K. Rossnagel und R. Huber: *Non-thermal separation of electronic and structural orders in a persisting charge density wave*. Nat. Mater. **13**, 857–861 (2014).
- [219] J. Kim, S. S. Baik, S. H. Ryu, Y. Sohn, S. Park, B.-G. Park, J. Denlinger, Y. Yi, H. J. Choi und K. S. Kim: *Observation of tunable band gap and anisotropic Dirac semimetal state in black phosphorus*. Science **349**, 723–726 (2015).
- [220] R. A. Jishi und H. M. Alyahyaei: *Electronic structure of superconducting copper intercalated transition metal dichalcogenides: First-principles calculations*. Phys. Rev. B **78**, 144516 (2008).
- [221] Z. Zhu, Y. Cheng und U. Schwingenschlögl: *Origin of the charge density wave in 1T-TiSe₂*. Phys. Rev. B **85**, 245133 (2012).
- [222] C. M. Fang, deR. A. Groot und C. Haas: *Bulk and surface electronic structure of 1T-TiS₂ and 1T-TiSe₂*. Phys. Rev. B **56**, 4455–4463 (1997).
- [223] G. Monney, C. Monney, B. Hildebrand, P. Aebi und H. Beck: *Impact of Electron-Hole Correlations on the 1T-TiSe₂ Electronic Structure*. Phys. Rev. Lett. **114**, 086402 (2015).
- [224] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov und A. K. Geim: *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 10451–10453 (2005).
- [225] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil und Z.-X. Shen: *Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂*. Nat. Nano. **9**, 111–115 (2014).
- [226] L.-P. Oloff: *Inbetriebnahme eines winkelauflösenden Photoelektronen-Flugzeitspektrometers und Hochtemperatur-Präparation der W(110)-Oberfläche*. Masterarbeit, IEAP der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2012).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit ergreifen, denjenigen zu danken, die mich bei der Erstellung dieser Dissertation mit Rat und Tat über die Jahre unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. Kipp danke ich für die fortwährende Betreuung und Unterstützung meiner Doktorarbeit. Die eingeräumte Gestaltungsfreiheit bei der Definition meines Forschungsvorhabens und die Ermunterung zur Nutzung verschiedenster Synchrotron-Forschungseinrichtungen haben den Charakter dieser Arbeit wesentlich geprägt.

Im gleichen Atemzug sei Prof. Dr. Kai Rossnagel für die Beratung bei wissenschaftlichen Fragestellungen und die Unterstützung und Verwirklichung der erschienenen Veröffentlichung gedankt. Ihm und Dr. Matthias Kalläne danke ich darüber hinaus für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Forschungsreise an die *Advanced light source* und die dort gewonnenen Daten zur *in-situ*-Adsorption von $K:1T-TiSe_2$. Beiden ist ebenfalls für die kritische Betrachtung dieser Dissertation zu danken.

Die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Bauer hat zur Verwirklichung der HHG-gestützten zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie geführt. Ihm und insbesondere seiner Mitarbeiterin Dipl.-Phys. Ankatrin Stange sei herzlichst für die Zusammenarbeit gedankt.

Ein besonderer Dank gebührt Dipl.-Phys. Kerstin Hanff für den unermüdlichen Einsatz, den sie bei unzähligen gemeinsamen Forschungsreisen an den Tag gelegt hat.

Dr. Emil Rienks möchte ich für die umfassende Unterstützung an der Forschungsanlage 1^3 -ARPES an der BESSY-II Forschungseinrichtung und Diplom-Physiker Arndt Quer für die Hilfe an der Experimentierstation *ASPHERE III* danken.

Meinem Vorgänger Dr. Stefan Hellmann, der mein Arbeiten bereits während meiner Diplomarbeit angeleitet hat, bin ich für die richtungsweisenden Ratschläge bezüglich spannender und zuversichtlicher Forschungsfelder zu Dank verpflichtet.

Dipl.-Ing. Tim Riedel sei aufs innigste für die Zucht der Kristalle und die stets spontane und emsige Hilfe bei der Umsetzung von technischen Anliegen gedankt. Im gleichen Zuge gilt ein Dank den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt für die oft kurzfristige Umsetzung von technischen Belangen. Darüber hinaus danke ich Dr. Sönke Harm, Dipl.-Ing. Manfred Stiller und Jörg Neubauer für die Hilfe bei Fragestellungen der Elektronik. Meinen Studenten Tim Haase, M.Sc., Florian Diekmann, B.Sc., Simon Jarausch, B.Sc., und ganz besonders Lars-Philip Oloff, M.Sc., danke ich für die Mitwirkung an meinen Forschungsvorhaben und die eingebrachten Ideen.

Ein herausragender Dank gebührt meinem Büropartner und langjährigem Freund Dr. Erik Kröger, der mit steter Diskussionsbereitschaft und kritischen Anmerkungen an dieser Arbeit mitgewirkt hat. Darüber hinaus gebührt ihm Dank für den Beitrag der HAXPES-Messungen an $1T-TaSe_2$ am P09 Experiment.

Ein lieber Dank sei an meine beiden guten Freundinnen Christina Kröger und Ann-Katrin Nöhren für die sprachliche Korrektur dieser Arbeit gerichtet.

Ich danke dem BMBF und der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Die Arbeit oder ein Teil daraus wurde nicht an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Kiel, den 15. Dezember 2015